

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

Katedra textilních materiálů

Studijní program: Textilní inženýrství M3106
Studijní obor: Textilní materiálové inženýrství

**Sledování světlostálosti fotochromního senzoru
pomocí kolorimetrických parametrů**

**Control of light permanency of photochromics
sensor by colorimetric parameters**

Jitka Průchová

KTM: 558

Vedoucí diplomové práce: Ing. Martina Víková
Konzultant: Doc. Ing. Michal Vík, PhD.

Počet stran: 91

Počet obrázků: 82

Počet tabulek: 7

zadání

P r o h l á š e n í

Prohlašuji, že předložená *diplomová* práce je původní a zpracoval/a jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil/a autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním *diplomové* práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byl/a jsem seznámen/a s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 27. 4. 2010

.....

Podpis

Poděkování

Touto cestou bych ráda poděkovala paní Ing. Martině Vikové a panu Doc. Ing. Michalovi Vikovi, PhD. za jejich odborné vedení diplomové práce, za ochotu a cenné rady. Dále bych chtěla poděkovat rodičům a blízkým za jejich trpělivost a podporu.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá studiem kolorimetrických parametrů fotochromních pigmentů, zejména jejich světlostálostí. Jedná se o pigmenty Photopia Purpur a Photopia Blue. Je vyhodnocena odezva fotochromního materiálu při expozici UV záření a následné relaxaci. Práce je doplněna o vyhodnocení reprodukovatelnosti měření a prokázání vlivu teploty na kolorimetrické parametry fotochromní reakce.

V teoretické části diplomové práce byly shrnuty poznatky z oblasti fotochromismu, včetně fotochromních barviv a aplikací. Část byla věnována také problematice smart materiálů. Dále je uveden přehled z oblasti kolorimetrie, kolorimetrického popisu barev pomocí barevného prostoru CIE $L^*a^*b^*$ a spektrofotometrie.

V experimentální části byla popsána příprava vzorků, dále byl prokázán vliv teploty na fotochromní reakci. Za zvolené teploty 22 °C v okolí vzorku byla vyhodnocena reprodukovatelnost měření. Větší část experimentu je věnována ověřování světlostálosti fotochromních textilií. Po zatížení přístrojem UV-CON Accelerated Weathering Tester a po cyklickém namáhání na spektrofotometru Fotochrom 2 bylo sledováno zbytkové zabarvení pigmentu a vyhodnocen dopad této změny pigmentu na odezvu fotochromního materiálu. Na závěr byla ověřena vhodnost vybraných fotochromních textilií jako senzorického systému a navržen další postup studie.

Abstract

The thesis is oriented to study of colorimetric parameters of photochromic pigments, especially their light permanency. It is going on pigment Photopia Purpur and pigment Photopia Blue. The photochromic fabric response to UV radiation during exposition and relaxation is evaluated. The thesis is supplied of reproducibility of measuring and demonstration of effect of temperature on colorimetric parameters of photochromic reaction.

The information about photochromism was summarized in theoretical part of thesis including information about photochromic dyestuff and their applications. One part was oriented to smart materials, furthermore colorimetry, description of chromaticity by color space CIE and spectrophotometry overview.

Making preparation of textile samples was described in experimental part. The next was demonstrated influence of temperature to photochromic reaction. The reproducibility of measuring was evaluated under defined temperature 22 °C. Large part of thesis is about proving light permanency of photochromic textiles. The residual coloration of pigment was observed after load of material by UV-CON Accelerated Weathering Tester and the other after cyclical load by spectrophotometer Fotochrom 2. And this change impact on photochromic material response was evaluated. In last part was checked the suitability of determinate photochromic textiles as a sensoric system. Also there was suggested next progress study of this topic.

Klíčová slova

Fotochromismus, fotochromní barviva, smart textilie, kolorimetrie

Key Words

Photochromism, photochromic dyestuff, smart textiles, colorimetry

Obsah

Úvod.....	11
Teoretická část	12
1. Fotochromismus.....	12
1.1. Fotochromní barviva.....	12
1.2. Aplikace fotochromních materiálů	16
2. Smart materiály.....	18
3. Fyziologie zrakového vnímání.....	22
4. Kolorimetrie.....	25
4.1. Barevný prostor CIE L*a*b*	25
4.2. Barevná difference	33
5. Kolorimetrie funkčních barviv.....	37
5.1. Spektrofotometrie	37
5.2. Spektrofotometry	38
6. Experimentální část.....	43
6.1. Příprava vzorků.....	43
6.2. Reprokovatelnost měření	46
6.3. Studium teploty na fotochromních textiliích	53
6.4. Ověření světlostálosti kolorimetrických parametrů	61
6.4.1. Expozice vzorků na přístroji UV-CON	61
6.4.2. Vnímání barevné difference v prostoru.....	70
6.4.3. Cyklické namáhání vzorků s fotochromními pigmenty.....	73
6.5. Ověření vhodnosti fotochromních textilií jako senzorického systému.....	85
7. Diskuze	86
8. Závěr	88
9. Použitá literatura	90

Seznam použitých zkratk a symbolů

$a^* [-]$osa červená – zelená barva
$\Delta a^* [-]$rozdíl v souřadnicích a^*
$A [-]$absorbance
$b^* [-]$osa žlutá – modrá barva
$\Delta b^* [-]$rozdíl v souřadnicích b^*
$c [\text{mol/dm}^3]$koncentrace rozpuštěné látky
$C^* [-]$syťost barvy (čistota barvy)
$\Delta C^* [-]$odchylka v měrné čistotě
CIECommission Internationale de l'Eclairage
CIE $L^*a^*b^*$barevný prostor charakterizovaný pravoúhlými souřadnicemi
CIE $L^*C^*h^\circ$barevný prostor charakterizovaný cylindrickými souřadnicemi
CIE $L^*u^*v^*$barevný prostor pro světelné signály
CIE XYZkolorimetrická soustava CIE z roku 1931
$d [\text{mm}]$tloušťka absorpční vrstvy
Eizoenergetický bod
$\Delta E^* [-]$barevná diference
$E(\lambda) [\text{J}]$složení zdroje světelné energie
$h^\circ [^\circ]$odstín barvy
$\Delta H^* [-]$odstínový odchylka
$I [\text{W/m}^2]$intenzita světla, které prošlo vzorkem
$I_0 [\text{W/m}^2]$intenzita světla, které do vzorku vstoupilo
$k [-]$normalizační faktor
$L^* [-]$jas
$\Delta L^* [-]$jasová odchylka
PCMmateriály měnící fázi
$R(\lambda) [\%]$odrazivost barevného povrchu
SSMmateriály citlivé na vnější podněty
$T [-]$transmittance
UVultrafialové
$u^* [-]$osa červená – zelená barva
$v^* [-]$osa žlutá – modrá barva

x, y, z [-].....trichromatický činitel
 X, Y, Z [-]trichromatické souřadnice
 X_0, Y_0, Z_0 [-]trichromatické hodnoty normalizovaného světla
 ε [m²/mol]molární absorpční koeficient
 λ [nm].....vlnová délka

Úvod

V současné době se stále více soustředí textilní průmysl na vývoj vysoce kvalitních textilních produktů s novými funkcemi. Opouští se pozornost od oděvních textilií, oděvních módních doplňků a do popředí se dostává oblast technických textilií, inteligentních textilií a medicínských textilií.

Smart textilie jsou novou generací textilních produktů. Reagují na vnější podmínky nebo podněty mechanického, tepelného, chemického, elektrického i magnetického a zářivého působení. Díky tomu poskytují rozsáhlé možnosti využití. Mnoho z nich se užívá v oděvech určených na ochranu a bezpečnost. V této práci je pozornost věnována problematice fotochromních textilií, tedy textilií reagujících na světelné záření vratnou změnou barvy. Tuto reakci způsobují nestabilní organické molekuly ve struktuře látky, měnící molekulovou konfiguraci vlivem určitého působícího záření. Dříve bylo využito fotochromního jevu spíše pro módní účely. Nyní je více uplatňován v otázce ochrany zdraví, například u fotochromního senzoru jako ochrana před UV zářením. Sensory s fotochromními vlastnostmi jsou citlivé na dobu ozařování, na intenzitu ozařování a na okolní teplotu v průběhu ozařování. Tyto skutečnosti ovlivňují životnost a stálost výrobků s fotochromní odezvou.

Cílem diplomové práce bylo ověřit změnu kolorimetrických parametrů fotochromních pigmentů, respektive světlostálost fotochromních pigmentů a zhodnotit dané fotochromní textilie jako senzorický systém. Bylo využíváno barevného prostoru CIE $L^*a^*b^*$. Experiment proběhl v několika fázích. Nejprve došlo k přípravě vzorků. Poté byla vyhodnocena reprodukovatelnost měření s tím, že se měnilo místo měření a následně okolní teplota. V další fázi byly vzorky vystaveny záření na přístroji UV-CON Accelerated Weathering Tester. Dále byly vzorky cyklicky namáhány na spektrofotometru Fotochrom 2. Při vyhodnocení výsledků byla ve všech případech sledována změna polohy odstínu pro daný pigment. Na závěr byla ověřena vhodnost fotochromních textilií jako senzorického systému a navržen další postup studie.

Teoretická část

1. Fotochromismus

Chromismus je chemický proces vyvolávající barevné projevy materiálu vlivem vnějšího působení. V případě fotochromismu prochází chemická sloučenina reverzibilní změnou mezi dvěma stavy, které mají odlišná absorpční spektra, to znamená různé barevné odstíny (Obr. 1.). Tato změna jednoho stavu v druhý je vyvolána působícím zářením, obvykle UV zářením. Počátečním stavem, kdy nedochází ke kontaktu vzorku se zdrojem, je *stav bez osvitů*. Pro tento stav je preferovaná bezbarvá varianta. Druhým stavem je *stav po osvitě*, kdy je zaznamenána barevná změna vzorku. V některých případech tuto změnu nelze zaznamenat lidským okem a lze ji identifikovat pouze měřicím přístrojem [1], [2].



Obr. 1. Fotochromní materiály [3], [4]

1.1. Fotochromní barviva

Ideální organické fotochromní sloučeniny musí splňovat určité základní požadavky. Těmito požadavky jsou:

- Vznik odstínu – materiál musí barevný odstín vyvíjet rychle pod vlivem dopadajícího záření.

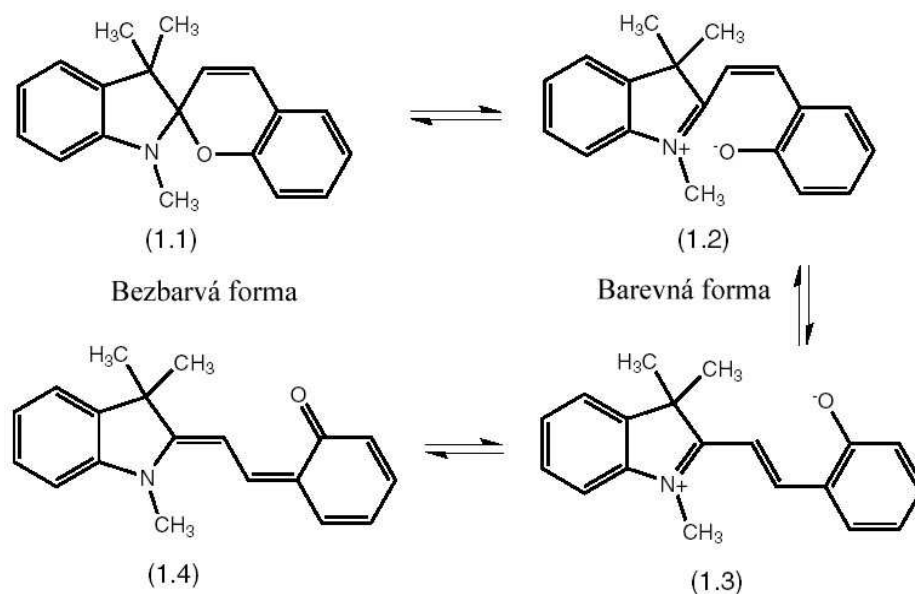
- Řízení zpětné reakce materiálu k bezbarvé formě nebo původnímu odstínu pigmentu – rychlost změny k bezbarvé formě nebo jinému odstínu musí být regulovatelná.
- Široký rozsah odstínů.
- Dlouhá životnost – barevná odezva by měla být konstantní v řadě barevných cyklů.
- Bezbarvá neosvícená forma – bezbarvý stav musí mít pokud možno co nejmenší barevné zabarvení. Preferovaná je bezbarvá forma, aby změna na vzniklý odstín byla co největší.

V současné době splňuje výše uvedená kritéria a požadavky pouze 5 tříd organických fotochromních sloučenin:

- Spiropyry, resp. Spiroindolinobenzopyry
- Spironaftooxaziny
- Benzo a Naftopyry
- Fulgidy
- Diaryleteny

Spiropyry, resp spiroindolinobenzopyry

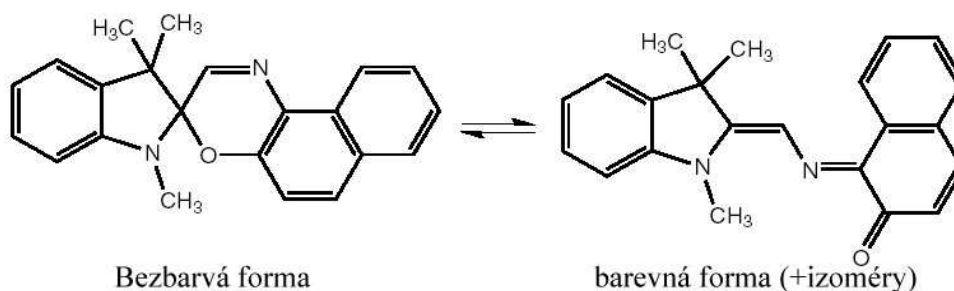
Spirobenzopyry se skládají z pyranového kruhu, který je spojený přes společnou spiro skupinu s dalším heterocyklickým kruhem. Po expozici bezbarvé formy spirobenzopyranu UV zářením dochází k narušení nejslabšího článku, vazba mezi kyslíkem a uhlíkem se rozštěpí za vzniku barevné formy nazývané merocyanin. Barevná forma merocyaninu může být uspořádaná jako cis- (1.2) nebo trans- (1.3) nebo ortho – chinolinová forma (1.4), jejichž struktury jsou uvedené na obrázku (Obr. 2.) [1].



Obr. 2. Fotochromní reakce spiroindolinobenzopyranu

Spironaftooxaziny

Spironaftooxaziny jsou odolné proti fotodegradaci. Tato odolnost je podstatnou vlastností fotochromních materiálů, které jsou konstruované pro aplikace v oblasti ochranných materiálů proti UV záření (např. fotoadaptivní brýle). Při reakci dochází k otevření fotochromního kruhu spironaftooxazinových derivátů a vytvoření barevné formy. Průběh je uveden na obrázku (Obr. 3.) [1].

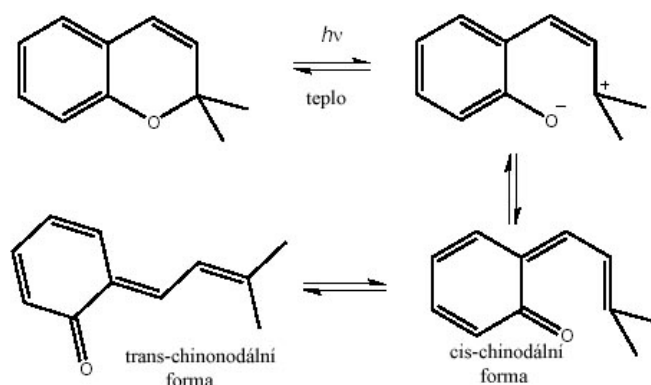


Obr. 3. Fotochromní reakce spironaftooxazinu

Benzopyrany a Naftopyrany (chromeny)

Fotochromní sloučeniny benzo a naftopyrany jsou založené na 2H – chromenovém kruhu. Jejich fotochromní mechanismus je velmi podobný jako u spiropyranů (Obr. 4.).

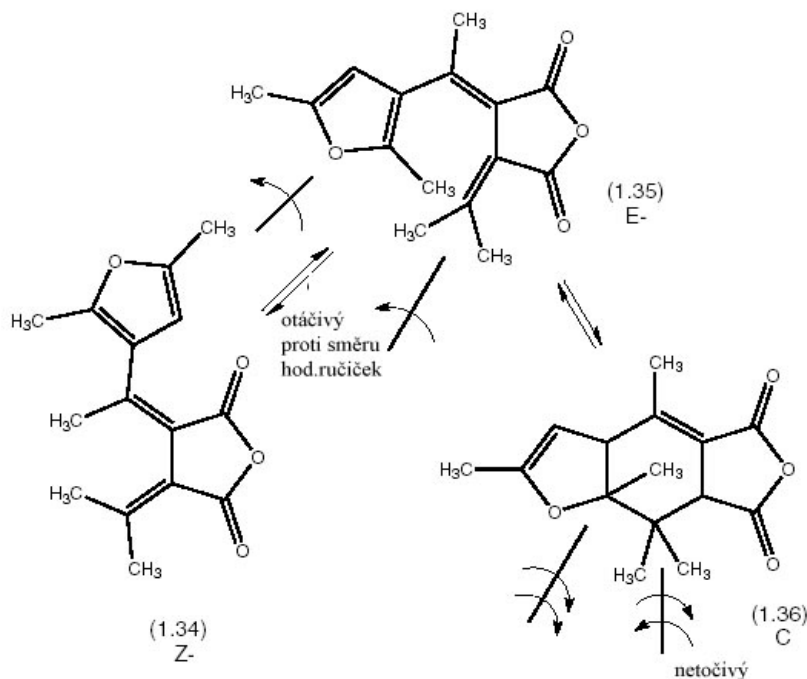
Pod vlivem UV záření je vazba mezi kyslíkem a uhlíkem v pyranovém kruhu přerušena a poskytuje formu podobnou cis- nebo trans- chinonidalové formě [1].



Obr. 4. Fotochromní chování chromenů

Fulgidy

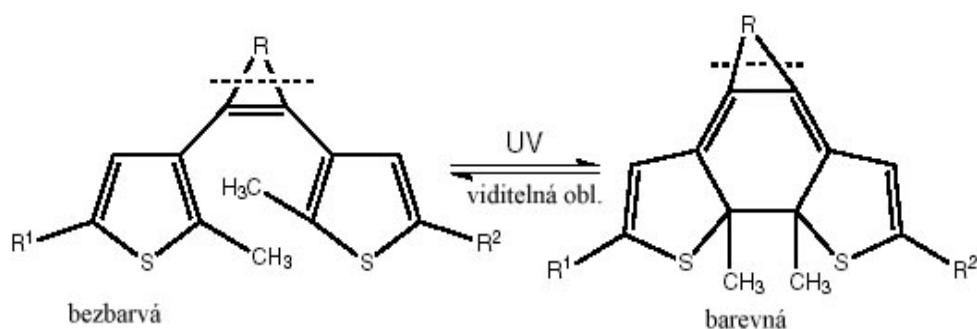
Fulgidy mohou existovat v E nebo Z – izomerech za rotace okolo dvojné vazby. Za pomoci této vazby jsou schopny fotochromní reakce, aniž by došlo k roztržení vazby mezi kyslíkem a uhlíkem, jako tomu bylo u předchozích sloučenin. Cyklizací těchto fulgidů vzniká C uspořádání, které má vliv na absorpci UV světla. Struktury jednotlivých fulgidů jsou uvedeny na obrázku (Obr. 5.) [1].



Obr. 5. Fotochromní reakce fulgidů

Diaryleteny

Diaryleteny jsou poslední významnou skupinou fotochromních sloučenin. Pokud je tento typ látek vystaven monochromatickému světlu o vybraných vlnových délkách, dochází k reverzibilní přeměně z bezbarvého stavu do stavu barevného. Z chemického hlediska jde o uzavření thiofenového kruhu (Obr. 6.). Diaryleteny jsou odolné vůči vyčerpání fotochromní reakce a zároveň vykazují nízkou citlivost ke změnám teploty [1].



Obr. 6. Fotochromní reakce diaryletenů

1.2. Aplikace fotochromních materiálů

Fotochromního jevu je využíváno v mnoha oblastech. Například v textilním průmyslu již od roku 1990, kdy byla poprvé na trh uvedena košile s rychlou fotochromní přeměnou. Prozatím je využití z větší míry zaměřeno na módní účely a méně často na ochranu proti slunečnímu záření. Jedná se o výrobu reklamních tisků na trička pomocí sítotisku, kdy pigmenty pastelových barev, popřípadě bílé pigmenty mění barvu vlivem denního světla [5]. V domácnosti se můžeme setkat se záclonami bleděmodré barvy, které se po expozici na slunci změni do tmavě modra a ve tmě opět vyblednou. Na tuto výrobu se využívají mikrokapsle obsahující deriváty spirooxazinu [6].

Další oblast aplikování fotochromních barviv je například optika, kde se vyrábí reverzibilní samozabarvovací čočky pro sluneční brýle. Materiál musí být velice stabilní, aby vydržel tisíce hodin venkovních expozic [3].

Fotochromní barviva také našly využití jako optická záznamová média, záznamové mikrofilmy. V tomto směru mají obrovskou budoucnost, jelikož 35 mm obrázek mikrofilmu je schopen zaznamenat až 1200 knižních stránek [7].

Ve sportovním odvětví se aplikují tyto barviva nejen na dresy, ale přidávají se i do struktury golfových míčků. Míčky mají jedno nebo vícedílnou strukturu. Skládají se z jádra, vnitřního obalu, transparentní vrstvy a vnějšího obalu. Jádro bývá nejčastěji vyrobeno ze syntetického kaučuku s vysokou odrazovou pružností. Jako obalová vrstva se využívá ionomerní pryskyřice. Fotochromní pigment je rovnoměrně rozptýlen v transparentní vrstvě nebo je nanesen na vnější obal. Povrch je tvarován množstvím jamek. Barva míčku ve stavu bez osvitu je bílá a mění se při expozici UV zářením nebo přímým slunečním zářením [8].

Fotochromní barviva našla široké uplatnění i při výrobě hraček a jejich doplňků: vlasy panenek, oblečení s potisky, hřebeny pro panenky, spony do vlasů, tkaničky do bot, laky na nehty, barevné tužky, lepící štítky a další [9]. V roce 2001 byl v USA patentován zábavný systém simulující dílnu na výrobu Coca Coly. Celý projekt zahrnuje výrobní halu, ve které jsou dva zdroje ultrafialového záření, dopravníkový pás, auto potřebné pro přepravu lahví a přepravky s lahvemi. Lahve jsou vyráběné z pryskyřice obsahující fotochromní barvivo. Díky tomu mohou měnit svoji barvu a představovat tak prázdné i plné lahve. Kartony s lahvemi jsou přemístěny pomocí dopravníků z auta do budovy. Prochází výrobní halou, kde jsou vystavěny ultrafialovému záření a to vyvolá změnu jejich barvy, tedy z opticky prázdných lahví se stanou plné lahve. Po expozici jsou přepravky s plnými lahvemi dopraveny ven z budovy a celý cyklus se může znovu opakovat [10].

V neposlední řadě se s pomocí fotochromního jevu (nevratného) měří stupně při UV formování polymerů, zabezpečují se dokumenty k odrazení padělatelů, lze využívat neviditelného písma a také je možné zabezpečit ochranu před popálením od slunce [7].

2. Smart materiály

O smart materiálech se hovoří jako o nové generaci vláken a produktů z nich vyrobených. Poukazují na rozdíly oproti tradičním materiálům a strukturám. Jejich rychlý rozvoj zapříčinily zejména potřeby armády. Tyto textilie se využívají často pro vojenské aplikace, například pro konstrukci bund v extrémních zimních podmínkách nebo ke změně barvy k oklamání nepřítele. Rozsáhlé možnosti využití smart textilií byly nalezeny i v oboru technických textilií [11].

Smart materiály jsou textilní struktury citlivé na vnější podněty jako například různé typy záření, elektrické pole, pH, mechanické napětí a další. V závislosti na změnách těchto podnětů reagují vratně. Podle funkční činnosti je lze rozdělit na dvě skupiny:

- Pasivní inteligentní textilie
- Aktivní inteligentní textilie

Pasivní inteligentní textilie jsou pouze detektory vnějších podmínek a podnětů bez jakékoliv schopnosti reagovat na změnu. Fungují jako čidla a indikátory okolí, umožňují monitorování různých veličin. Hlavním představitelem vláknových čidel jsou optická vlákna, která jsou schopna detekovat řadu změn externích polí, ať už teplotních, mechanických nebo magnetických a dalších. Jsou schopny rozpoznat přítomnost chemických látek i biologických látek nebo přenášet optický signál. Mohou sloužit též při sledování silových polí v kompozitních strukturách a dynamických sil ve vrchlíku padáků. Optická vlákna slouží i jako textilní snímače spolu s vodivými vlákny. Realizuje se snímání polohy v místech, kde je textilie stlačena. Snímače polohy a tlaku se používají jako tkané displeje, přepínače a informační podložky u počítačů. Jsou vhodné pro různé typy her nebo jako náhrada klávesnic u hudebních nástrojů. Pro vojenské účely bylo vyvinuto tričko, které je schopné informovat o stavu člověka a to o místě a rozsahu zranění, životních funkcích zraněného a zároveň splňuje podmínky komfortu. Základní informace o stavu se získávají z čidel teploty, srdečního pulsu a rychlosti dýchání. Čidla jsou doplněna o mikrofón umožňující podávání informací hlasem. Podobným způsobem byl vyřešen problém návrhu kombinéz pro řidiče sněžných skútrů. Oděv je chráněn proti extrémnímu chladu a vlhkosti, poskytuje informace o stavu řidiče, o poloze a orientaci a umožňuje zadávání informací přes

textilní displej. Na podobném principu fungují i dětské oblečky vyvinuté výzkumným ústavem ITV v Denkendorfu. Speciální dětská tílka jsou vybavena čidly a tím umožňují sledování činnosti srdce, plic, tělesné teploty pokožky miminek [11].

Řadíme sem i textilie měnící barvu vratně na základě podnětů z okolí (chameleonné textilie). Podle vnějšího efektu způsobujícího změnu se dělí na:

- Termochromní – podnět je teplota
- Fotochromní – podnět je světlo
- Elektrochromní – podnět je elektrický proud
- Piezochromní – podnět je tlak
- Tribochromní – podnětem je tření a broušení
- Soltvatochromní – podnět je elektronový svazek
- Ionochromní – podnětem jsou iontové částice
- Hygrochromní – podnětem je vlhkost
- Chemochromní – podnětem jsou chemikálie

Oproti pasivním textiliím je druhá skupina aktivních inteligentních textilií schopna nejen identifikovat změnu vnějšího podnětu, ale také na tuto změnu reagovat. Patří sem teplo regulující textilie, které uvolňují tepelnou energii podle změn teploty okolí. Dále sem patří textilie s tvarovou pamětí, textilie s adaptivní prodyšností a propustností pro vodní páry.

Termoregulační textilie jsou schopny absorbovat nebo uvolňovat energii dle stavu okolí a lidského těla. U běžných vláken také dochází při nárůstu teploty k absorpci, jde však zhruba o 1 J/g textilie při změně o 1 °C. Během mimořádného namáhání např. sportu se vytváří teplo a zároveň se uvolňuje do okolí. Běžné materiály však nejsou schopny uvolnit do okolí potřebné teplo, aby došlo k bilanci tepla vytvořeného lidským tělem a tepla uvolněného do okolí. Inteligentní textilie mají tuto schopnost. Pro ukládání energie se v současnosti používají dvě možnosti: teplo citlivé materiály a materiály měnící fázi. Teplo citlivé materiály při ohřevu absorbují teplo a při ochlazení ho uvolňují. Při zvýšení teploty o 1 °C dojde k absorpci tepla o velikosti 4,18 J/g. Materiály měnící fázi (PCM) využívají faktu, že při tání materiálů je nutné dodat latentní teplo tání a při tuhnutí se teplo uvolňuje. Při výrobě se PCM ukládají do kapslí o průměru 1-10 μm a tím se zabrání jejich úniku během užívání textilie.

Mikrokapsle lze rozptýlit do polyakrylonitrilových vláken zvláknovaných z roztoku nebo zabudovat do polyuretanové pěny.

Jako další typ inteligentních textilií mohou být materiály s tvarovou pamětí. U klasických textilií se po odstranění napětí, které vyvolává deformaci, vrací textilie do původního stavu, v němž byla zafixována. Materiály s tvarovou pamětí reagují stejně, mají však rychlejší odezvu a větší vyvolané deformace. Existují ve dvou skupinách. Do první skupiny patří slitiny s tvarovou pamětí. Vyznačují se tím, že jsou stabilní v několika teplotních stavech. Mohou nabývat různé tvary v jednotlivých stavech, bylo-li dosaženo teploty přechodu. Pod teplotou přechodu jsou tyto materiály snadno deformovatelné, nad teplotou přechodu se stávají tuhými materiály. Patří sem slitiny niklu, titanu a někdy se využívají i slitiny mědi pro nízkou cenu a možnosti připravit je na vzduchu. Obvykle se používají ve tvaru ploché pružiny, která se roztahuje při překročení kritické teploty okolí. Je-li tato pružina vložena mezi dvě textilní vrstvy, roztahením zvětší mezery mezi vrstvami a tím docílí lepší izolace vůči extrémním teplotám.

Druhou skupinu materiálů s tvarovou pamětí tvoří polymery. Mají stejný efekt jako slitiny niklu a titanu, ale jsou vhodnější pro textilní aplikace díky snadné zpracovatelnosti a výrazné schopnosti návratu do původního tvaru. Nad teplotou zesklnění jsou v kaučukovitém stavu, lze je tedy snadno deformovat. Pokud jsou ochlazeny pod teplotu zesklnění, deformace materiálu je stabilizována. Jako polymery s tvarovou pamětí se používají polyuretany, směsi styrenu, butadienu, polyethylenu a další. Často se používá sendvičová struktura s fólií nebo pěnou uvnitř, která našla využití jako oděvní textilie chránící proti extrémním klimatickým podmínkám.

Mezi aktivní smart materiály řadíme i materiály citlivé na vnější podněty (SSM). Většinou se jedná o gely tvořené 3D zesítěnými polymerními řetězci. Na vnější podněty tyto gely reagují bobtnáním a nebo kolapsem. Většina z nich je teplotně citlivá, princip spočívá ve změně fáze. Při nízkých teplotách jsou SSM gely silně nabobtnalé, nad přechodovou teplotou dochází ke kolapsu a oddělení vody. SSM gely také mění reverzibilně poróznost v rozmezí od 1,8 do 2,7 μm . Doba potřebná pro úplnou přeměnu se pohybuje kolem 10 minut.

Smart materiály mají řadu výhod ve srovnání s tradičními materiály. Patří mezi ně:

- Snadné spojení a rozebírání

- Snadná údržba
- Nízká hmotnost
- Dostatečná pevnost, tažnost a pružnost
- Snadná formovatelnost
- Extrémně velký měrný povrch

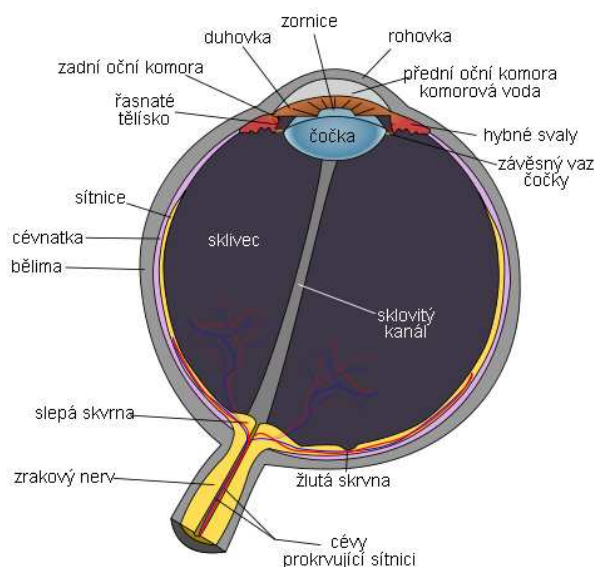
Tyto materiály nachází stále větší možnosti využití. Uplatňují se např. i v medicíně, kde mohou sloužit jako určité typy bariér, jako inteligentní dávkovače léčiv a zároveň diagnostikovat poruchy funkcí lidského organismu. V technických zařízeních mohou sloužit jako inteligentní filtry a separátory, například odsolovat mořskou vodu. Rozsah možností využití smart materiálů je široký a do budoucna se bude stále zvětšovat [12].

3. Fyziologie zrakového vnímání

Senzorický systém lze vyhodnocovat zrakem nebo příslušnými měřicími aparáty. V případě této diplomové práce je důraz kladen na subjektivní vnímání fotochromního jevu. Při hodnocení je potřeba, aby respondent měl zrak zcela v pořádku a nedocházelo tak ke zkreslenému dojmu při vyhodnocení. Z tohoto důvodu byla zařazena kapitola týkající se zrakového vnímání a anomálií s ním spojených.

Zrak je nejdůležitějším smyslem informujícím o vnějším prostředí. Systém zrakového ústrojí se skládá z několika částí, jsou to oči (periferní část), zrakové nervy (spojovací část) a centrální mozek (centrální část). Každá tato část plní svoji určitou funkci při vzniku zrakového vjemu.

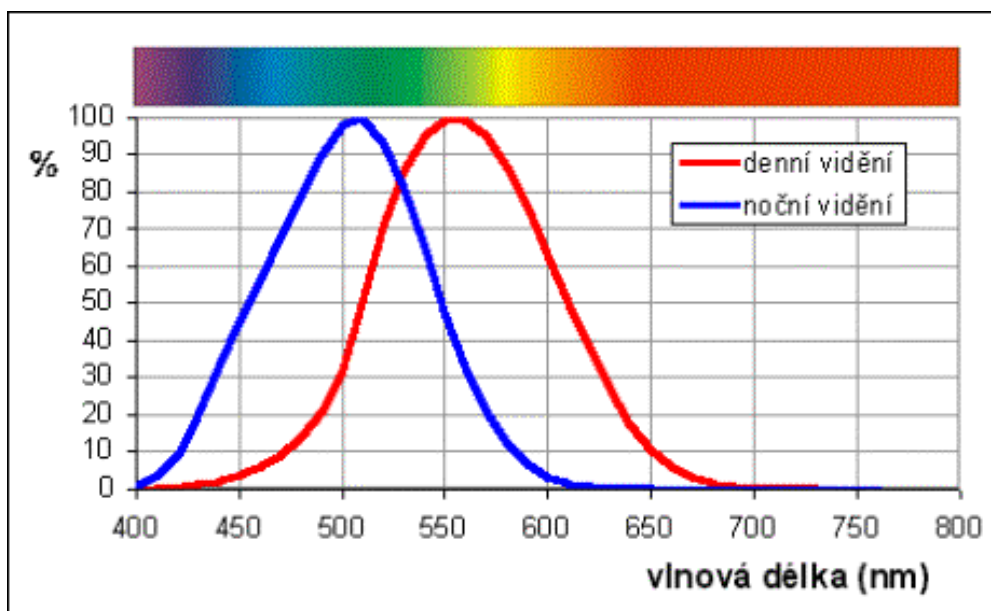
Struktura lidského oka je složitá, všechny jeho části, kterými prochází paprsek, jsou průhledné, aby zabráňovaly rozptylu dopadajícího světla. Jeho jednotlivé části lze vidět v řezu oka (Obr. 7.). Při dopadajícím světle se rohovka a čočka snaží spojit paprsek světla a zaostřit na sítnici. Sítnice tvoří zadní stěnu oka, na jejíž vnitřní straně jsou fotoreceptorové buňky, které vysílají nervové signály zrakovým nervem do mozku. Liší se svým tvarem a citlivostí. *Tyčinky* jsou citlivé na intenzitu světla, reagují pouze na malé množství světelné energie. Zajišťují tím vidění za velmi slabého osvětlení, tedy rozlišení odstínů šedi. *Čípky* se nacházejí převážně ve žluté skvrně, jejich množství je zhruba 18 krát menší než je množství tyčinek. Buňky tohoto typu umožňují barevné vidění, jelikož absorbují světlo v červené, zelené a modré oblasti spektra [13], [14].



Obr. 7. Schéma řezu lidského oka [15]

Běžné lidské oko je schopné rozeznat přibližně 3,5 – 5 miliónů odstínů, u odborníků přes koloristiku je tato schopnost dvojnásobně větší. Oko však nerozlišuje jen barvu a intenzitu světla, ale vnímá i kontrast a tvar. To je způsobené charakteristikou směru dopadajících světelných paprsků.

Lidské oko je citlivé na záření různých vlnových délek. Viditelná oblast pro oko je 400 – 700 nm. Působením jiných vlnových délek dochází k rozptylu světla, vyvolání slzení, při velké intenzitě světla může dojít až k vážnému poškození oka [13]. Citlivost je též ovlivněna prostředím. Při denním světle má oko maximální citlivost na světlo vlnové délky $\lambda = 555$ nm, zatímco ve tmě se maximum posune k nižším hodnotám vlnové délky $\lambda = 507$ nm (Obr. 8.). Z grafu znázorňující křivku citlivosti lidského oka je tento posun maxim patrný. Rozdíl hodnot se nazývá Purkyňova oblast. V prvním případě tedy pokrývá oblast pro červenou a fialovou barvu spektra, zatímco v druhém případě zahrnuje oblast pro modrozelenou barvu spektra. Na základě toho vědci vysvětlují změnu odstínů předmětů při stmívání, kdy předměty červené barvy dostávají tmavý až černý odstín a předměty modré barvy vypadají jako žlutozelené. Také lze říci, při dostatečném osvětlení vnímáme barvy předmětů, zatímco při nízkém osvětlení vnímáme pouze jas, předměty jsou v různém stupni šedi [16].



Obr. 8. Křivka citlivosti lidského oka

Anomálie vidění

Existuje řada anomálií vidění. Jsou to různá strukturní odchýlení čočky způsobující krátkozrakost, dalekozrakost nebo nepravidelný tvar rohovky, případně anomálie barevného vidění.

Anomálie barevného vidění (Obr. 9.) se vyskytuje v několika typech:

- Monochromatické – jedná se o skotoptické vidění = úplná barvoslepost
- Dichromatické – pozorovatel nevidí barevně jen určité části spektra
- Trichromatické – rozlišují se tři možnosti podle toho jaký typ čípků reaguje slaběji, zda se jedná o červené, zelené nebo modré čípky [14]

Viděné barvy	NORMÁLNÍ OKO	BARVOSLEPÉ OKO	
		na červenou barvu	na zelenou barvu
	červená	špinavě zelená	žlutočervená
	oranžová	žlutá	žlutá
	žlutá	světle žlutá	žlutá
	žlutozelená	šedožlutá až bílá	žlutá
	zelená	šedá	šedožlutá až bílá
	modrá	světle modrá	světle modrá
	fialová	modrá	modrá

Obr. 9. Vnímání základních barev spektra normálním a barvoslepým okem [17]

4. Kolorimetrie

Kolorimetrie je metoda zabývající se měřením barev, vysvětlující fyzikální teorii barev a také metoda využívaná ke stanovení koncentrace zkoumané látky.

Měření barvy je definování bodu v trojrozměrném prostoru pomocí souřadnic. Způsob popisu souřadnicového systému se odvíjí od typu modelu barevného prostoru. V praxi je nejčastěji používán CIE Lab, který bude přiblížen v následující kapitole. S měřením barvy souvisí i okolní podmínky jako je spektrální složení a směr dopadajícího světla, vlastnosti povrchu, směr pohledu pozorovatele a jiné.

Pojem barva lze definovat jako vjem zprostředkovaný lidským okem. Barvy je možné rozdělit na achromatické a chromatické. Mezi *achromatické barvy* patří bílá, šedá a černá barva. Liší se od sebe pouze množstvím odraženého světla. U bílého povrchu dochází ke 100 % odrazu, u šedi 50 % a u ideálně černého povrchu 0 % odrazu ve všech vlnových délkách. *Chromatické barvy* jsou vyvolané zářením jedné vlnové délky nebo přes více vlnových délek. Lze je charakterizovat pomocí třech veličin:

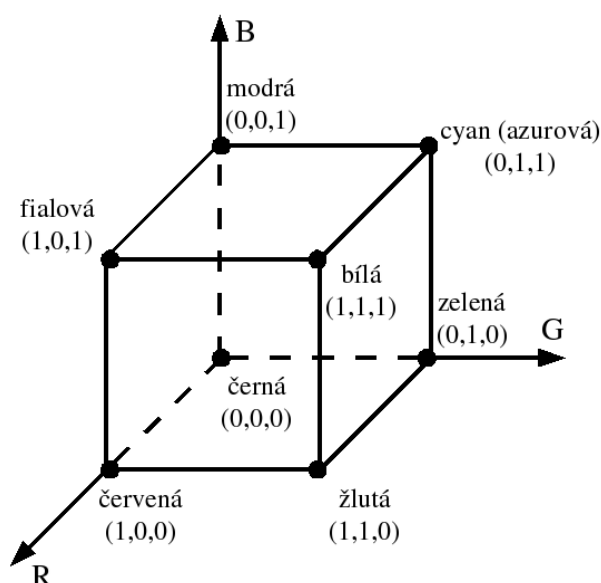
- Odstín = barevný tón
- Sytost = čistota
- Jas = světlost

Odstín je jednou z hlavních vlastností barvy, podle níž charakterizujeme její složení a barvu pojmenováváme. Sytost vyjadřuje čistotu barvy, nebo-li množství příměsi jiné barvy. Jas udává světlost povrchu, nebo také množství světla, které barva odrazí [14].

4.1. Barevný prostor CIE $L^*a^*b^*$

Barevný prostor CIE je systém umožňující popis barev pomocí souřadnicového systému. Existuje řada modelů barevných prostorů. Vývojem určitých modelů se zabývá společnost Commission Internationale de l'Eclairage, ve zkratce CIE. V roce 1931 byl vyvinut model CIE XYZ, který byl později v roce 1976 zdokonalen a uveden jako CIELAB (někdy nazýván CIE 76 nebo také CIE $L^*a^*b^*$). Základem pro systém CIE XYZ a systém CIE $L^*a^*b^*$ se stal model RGB.

Barevný prostor RGB si lze představit jako pravoúhlý systém, kde jednotlivé osy znázorňují červenou, zelenou a modrou barvu světla (Obr. 10.). Ze zkratk názvů těchto barev vznikl i samotný název systému RGB. Počátkem systému je bod 0, představující černou barvu. Aditivním míšením červené, zelené a modré barvy světla, lze vyvolat vjem jakékoliv barvy [14].

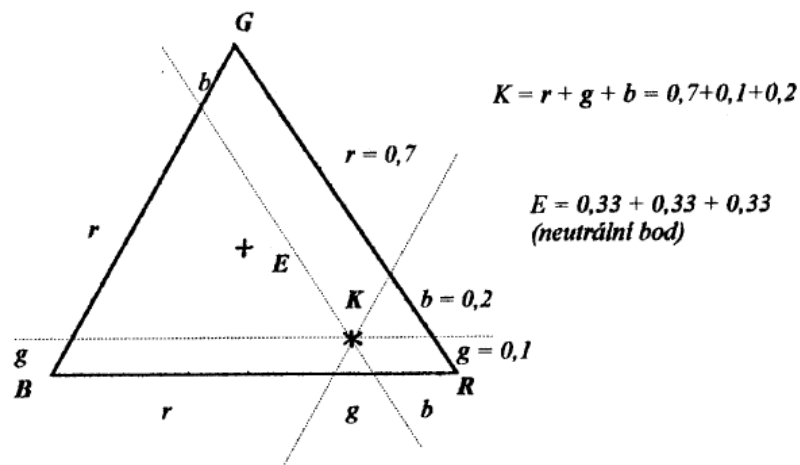


Obr. 10. Barevný prostor RGB

Pro lepší představivost je využíváno zjednodušené dvourozměrné znázornění (Obr. 11.). Systém lze nyní chápat jako rovnostranný trojúhelník, jehož vrcholy představují primární barvy červenou, zelenou a modrou. Jako zdroj bílé barvy je zvolen izoenergetický bod E, který lze vyjádřit pomocí barev RGB v poměru 1:1:1. Jestliže si zvolíme délku strany trojúhelníka rovno 1, bude analogicky platit rovnice (1):

$$r + g + b = 1 \quad (1)$$

kde r , g , b jsou souřadnice libovolného bodu v trojúhelníku. Pro popis vybrané barvy pak stačí pouze dvě souřadnice [14].



Obr. 11. Dvourozměrné znázornění barev

V roce 1931 byla vydána norma pro transformaci systému RGB do nových souřadnic X , Y , Z . Jak bylo již zmíněno v úvodu kapitoly, barva je charakterizována odstínem, sytostí a jasem. Trichromatické souřadnice X a Z jsou zvoleny v systému tak, že mají nulovou hodnotu jasu. O jasem vypovídá souřadnice Y . Pro jednotkový trojúhelník v prostoru XYZ platí následující vztahy (2), (3), (4), (5):

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (3)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (4)$$

a zároveň platí:

$$x + y + z = 1 \quad (5)$$

kde x , y , z jsou trichromatické souřadnice [14].

Barvu v CIE lze charakterizovat i pomocí spektrálního složení zdroje světelné energie, odrazivosti barevného povrchu a spektrální citlivosti lidského oka. V tomto případě budou hodnoty trichromatických složek definovány na základě vztahů (6), (7), (8):

$$X = k \int_{\lambda} E(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

$$Y = k \int_{\lambda} E(\lambda) R(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

$$Z = k \int_{\lambda} E(\lambda) R(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (8)$$

kde $E(\lambda)$ představuje spektrální složení zdroje světelné energie

$R(\lambda)$ je odrazivost barevného povrchu – remise vzorku

x, y, z jsou trichromatické činitele

k normalizační faktor

$$k = 100 / \int_{\lambda} E(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (9)$$

Integrace je provedena přes vlnovou délku λ viditelného spektra [14].

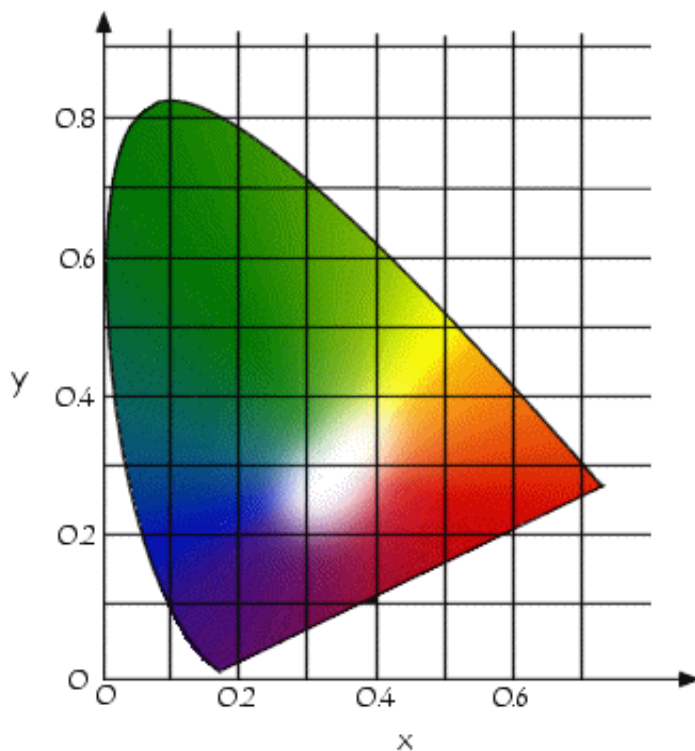
Často jsou tyto rovnice zjednodušeny a nahrazeny součtovými rovnicemi (10), (11), (12):

$$X = k \sum_{\lambda} E(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \quad (10)$$

$$Y = k \sum_{\lambda} E(\lambda) R(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad (11)$$

$$Z = k \sum_{\lambda} E(\lambda) R(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \quad (12)$$

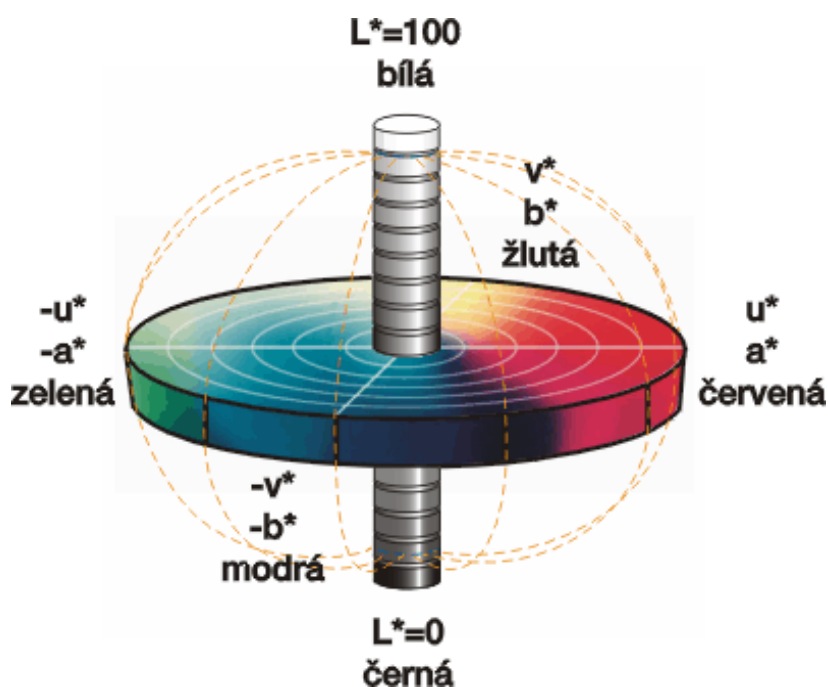
Stejně jako u systému RGB lze i tady u CIE XYZ převést systém na dvojrozměrný diagram s osami x, y, nazývaný CIE x, y – diagram (Obr. 12.). Z obrázku je patrné, že podél obvodu diagramu jsou rozloženy odstíny a sytost se mění směrem k obvodu diagramu [14].



Obr. 12. CIE x, y – diagram

Nevýhody systému CIE XYZ řeší transformace do systému CIE L*a*b*, který byl přijat v roce 1976. Tato kolorimetrická soustava minimalizuje nestejnoměrnost odstupňování. Nestejnoměrnost spočívá ve vizuálně vnímaných barevných rozdílech,

které jsou znázorněny různě velkými vzdálenostmi. Například máme-li dvojici červených a dvojici žlutých vybarvení, jejich vizuálně vnímaná odchylka je stejná, pak vzdálenost mezi body, které znázorňují barvu v systému, bude různě velká. Další výhodou je snadná orientace, kdy na základě číselných údajů lze snadno identifikovat barvu. Zatímco u CIE XYZ je nejprve nutné přepočítat trichromatické složky na trichromatické souřadnice a poté identifikovat odstín příslušného vzorku. Model barevného prostoru CIE $L^*a^*b^*$ je charakterizován třemi kolorimetrickými parametry (Obr. 13.). Prvním z nich je *jas*, značený L^* . Nachází se ve středu kruhového diagramu, je to oblast neutrálních barev, od černé přes různé stupně šedi po bílou barvu. Druhým parametrem definujícím tento model barevného prostoru je *chromatická osa* a^* , které udává polohu mezi červenou a zelenou barvou. Posledním parametrem je *chromatická osa* b^* , která udává polohu mezi žlutou a modrou barvou. Chceme-li zjistit umístění barvy v modelu barevného prostoru, nejprve bereme v úvahu polohu barvy v souřadnicích a^* , b^* , které vyneseme do kruhového diagramu a poté zahrneme hodnotu jasu L , čímž umístíme barvu do prostoru [14].



Obr. 13. Prostorový model $L^*a^*b^*$ [18]

Základní transformační rovnice systému CIE $L^*a^*b^*$ pro pravoúhlé souřadnice jsou následující (13), (14), (15):

$$L^* = 116(Y / Y_0)^{1/3} - 16 \quad (13)$$

$$a^* = 500(X / X_0)^{1/3} - (Y / Y_0)^{1/3} \quad (14)$$

$$b^* = 200(Y / Y_0)^{1/3} - (Z / Z_0)^{1/3} \quad (15)$$

kde X, Y, Z jsou trichromatické hodnoty vzorku a X_0 , Y_0 , Z_0 jsou trichromatické hodnoty normalizovaného světla. V případě, že je poměr X / X_0 , Y / Y_0 , Z / Z_0 , větší než hodnota 0,008856 platí pro výpočet rovnice (13), (14), (15), je-li poměr menší, platí pro převod následující rovnice:

$$L^* = 903,3(Y / Y_0) \quad (16)$$

$$a^* = 38893,5[X / X_0 - Y / Y_0] \quad (17)$$

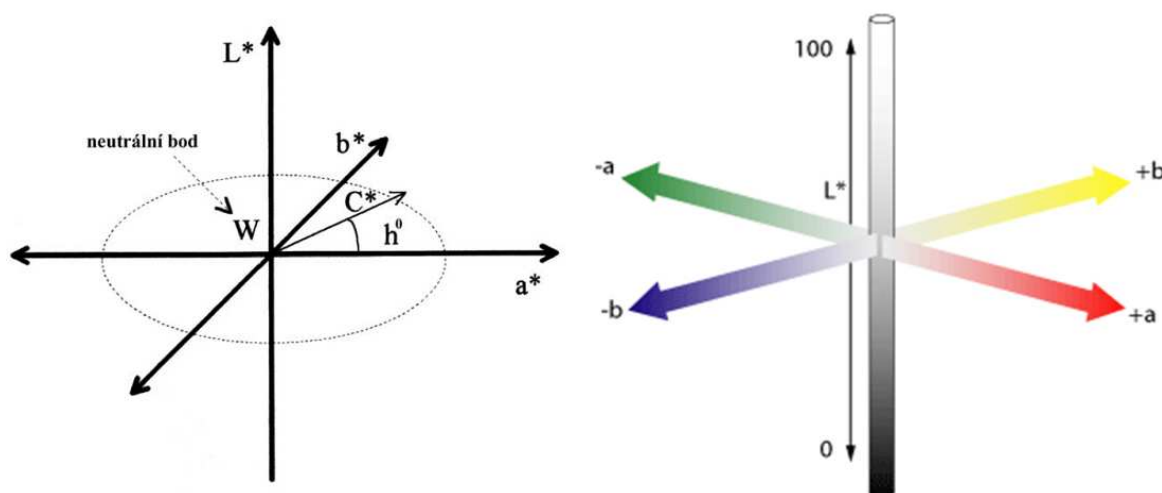
$$b^* = 1557,4[Y / Y_0 - Z / Z_0] \quad (18)$$

Běžně používanými zdroji světla jsou D65, A a TL84. Hodnoty normalizovaného světla jsou upraveny tak, aby $Y_0 = 100,00$. Pro 10° pozorovatele s různými zdroji světla jsou hodnoty uvedeny v tabulce (Tab. 1.).

Zdroj světla	X_0	Y_0	Z_0
D65	94,811	100,00	107,305
A	111,144	100,00	35,200
TL84	103,863	100,00	65,607
C	97,285	100,00	116,145
F2(CWF)	103,279	100,00	69,027

Tab. 1. Tabelované hodnoty X_0 , Y_0 , Z_0 pro různé typy zdrojů

Model CIE $L^*a^*b^*$ dovoluje i odvození modelu CIE $L^*C^*h^\circ$. Je to vyjádření barevného prostoru pomocí cylindrických souřadnic. Hodnota L^* zůstává zachována, tedy udává jas barvy. Hodnota C^* odpovídá sytosti barvy a v diagramu je vyjádřena jako vzdálenost od středu diagramu (Obr. 14.). Hodnota h° vyjadřuje odstín barvy. Její počátek je na kladné poloose a^* (červená barva) a počítá se proti směru hodinových ručiček [18].



Obr. 14. Pravoúhlé a cylindrické souřadnice CIE $L^*a^*b^*$ [1]

Převodové vztahy pro cylindrické souřadnice jsou vyjádřeny rovnicemi (19), (20), (21) a to v následujícím znění:

$$L^* = 116(Y / Y_0)^{1/3} - 16 \quad (19)$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (20)$$

$$h = \arctan(b^* / a^*) \quad (21)$$

Ve stejném roce jako vznikl systém CIE $L^*a^*b^*$ byl vyvinut i systém CIE $L^*u^*v^*$. Je definován zcela analogicky k prostoru CIE $L^*a^*b^*$. Vše co platí pro chromatické osy a^* a b^* , platí stejně i pro u^* a v^* . Používá se však v oblasti světelných zdrojů a světelných signálů. Je zde též možný převod na cylindrické souřadnice [18].

4.2. Barevná difference

Jak již bylo řečeno v předchozích kapitolách, barva je charakterizována třemi veličinami a to odstín, sytost a jas. Každá hodnota odpovídající jednotlivým složkám zahrnuje i odchylku, kterou je možné definovat a zobrazit ve všech barevných prostorech. Odchyly hodnot L^* , a^* a b^* mezi předlohou a vzorkem lze v barevném prostoru vyjádřit pomocí pravoúhlých souřadnic rovnicemi (22), (23), (24) a také pomocí cylindrických souřadnic rovnicemi (25), (26), (27). Rovnice (28) potom definuje celkovou barevnou diferenci ΔE^* , matematicky vyjádřenou pomocí Pythagorovy věty. Často se také označuje jako totální barevná difference a vyjadřuje tedy míru velikosti barevného rozdílu mezi předlohou a vzorkem. Její nevýhodou je, že nedokáže indikovat povahu difference. To umožňují právě její jednotlivé složky ΔL^* , Δa^* a Δb^* .

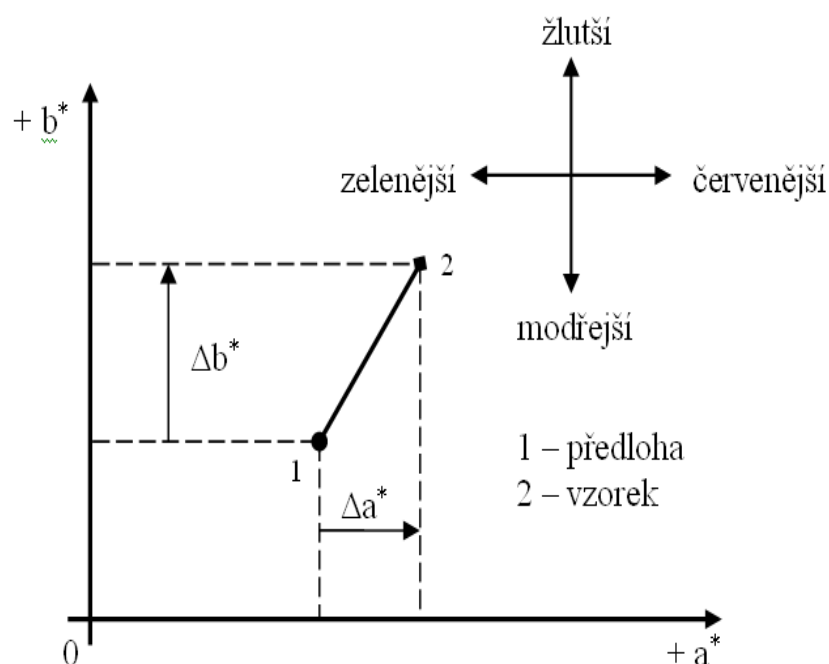
V případě pravoúhlých souřadnic je stanovení dílčích odchylek poměrně jednoduché. Pro výpočet platí rovnice (22), (23), (24). Pro lepší představu je uveden příklad znázornění odchylek Δa^* a Δb^* v diagramu (Obr. 15.) [14].

$$\Delta L^* = L^*_{vzorku} - L^*_{predlohy} \quad (22)$$

$$\Delta a^* = a^*_{vzorku} - a^*_{predlohy} \quad (23)$$

$$\Delta b^* = b^*_{vzorku} - b^*_{predlohy} \quad (24)$$

kde ΔL^* je jasová odchylka, Δa^* a Δb^* znázorňují rozdíly pozic v $a^* b^*$ diagramu.



Obr. 15. Vyjádření barevných diferencí pomocí pravoúhlých souřadnic

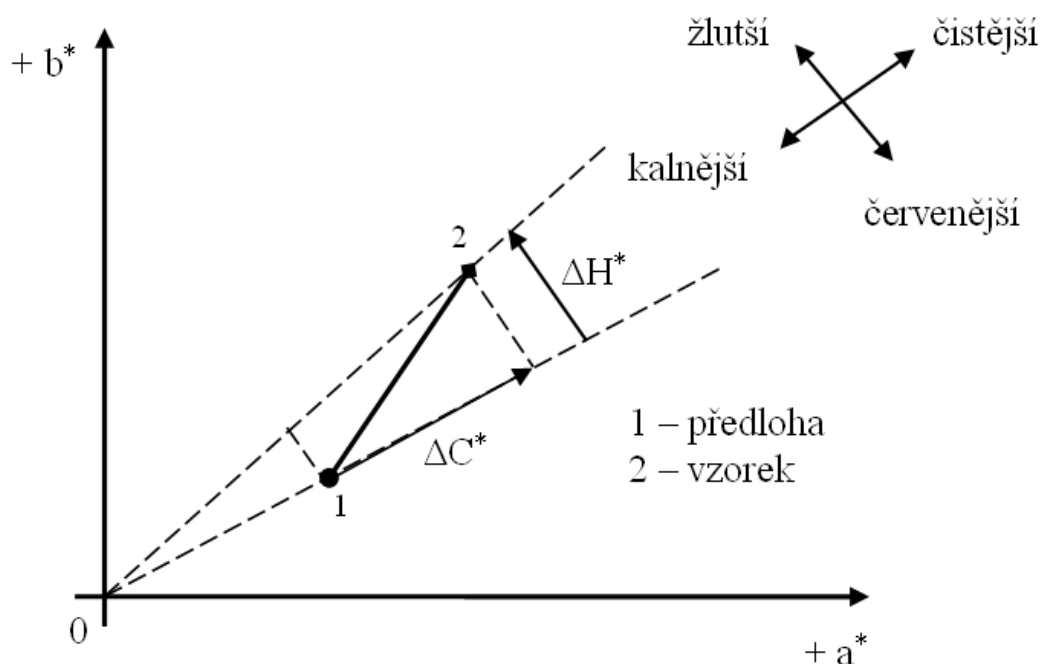
Druhou možností je vyjádření barevných odchylek pomocí cylindrických souřadnic. Výpočet znázorňují rovnice (25), (26) , (27). Princip odečítání je uveden v diagramu (Obr. 16.) [14].

$$\Delta L^* = L^*_{vzorku} - L^*_{predlohy} \quad (25)$$

$$\Delta C^* = C^*_{vzorku} - C^*_{predlohy} \quad (26)$$

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta E^*)^2 - (\Delta C^*)^2 - (\Delta L^*)^2} \quad (27)$$

kde ΔC^* je odchylka v měrné čistotě, ΔH^* je odstínová odchylka.



Obr. 16. Vyjádření barevných diferencí pomocí cylindrických souřadnic

Celkovou barevnou diferencí ΔE^* lze stanovit z již známých hodnot jednotlivých odchylek ΔL^* , Δa^* a Δb^* a to následovně (28):

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (28)$$

Barevný systém CIE L*a*b* lze použít pro jakýkoliv předmět, jehož barvu lze změřit. Je používán v mnoha průmyslových odvětvích. Využívá se při kontrole barevné kvality sériově vyráběných produktů, tedy pro srovnání barevnosti výrobků se zadanými

předlohami. Shoda předlohy a vybarvení se označuje jako posudek PASS/FAIL. Další využití je pro kontrolu stálosti vybarvení anebo equality vybarvení. V průmyslových aplikacích obvykle stačí určit celkovou barevnou diferenci. Například necháme-li si namíchat nátěrovou hmotu v určitém odstínu podle standardní stupnice, zajímá nás pouze to, zda leží odstín v intervalu mezi stanovenou minimální a maximální hodnotou odchylky [19], [14].

5. Kolorimetrie funkčních barviv

5.1. Spektrofotometrie

Spektrofotometrie je technika, při které se stanovuje množství světla propuštěného, odraženého nebo pohlceného vzorkem a to v části absorpčního spektra v určitém úseku vlnových délek. Míra pohlcování světla se popisuje pomocí veličin transmitance, absorbance a nebo pomocí optické hustoty. Míra odražení světla se popisuje pomocí remise.

Transmitance nebo-li propustnost popisuje množství světla, které prošlo vzorkem. Je definována vztahem (29):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (29)$$

kde Tje transmitance

Ije intenzita světla, které prošlo vzorkem

I₀.....je intenzita světla, které do vzorku vstoupilo

Absorbance udává kolik světla bylo pohlceno měřeným vzorkem. Je definována pomocí transmitance vztahem (30):

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad (30)$$

kde Aje absorbance

Tje transmitance

Ije intenzita světla, které prošlo vzorkem

I₀.....je intenzita světla, které do vzorku vstoupilo

Absorbanci lze vyjádřit i na základě koncentrace rozpuštěné látky a to vztahem (31):

$$A = \varepsilon cd \quad (31)$$

kde Aje absorpce

ε je molární absorpční koeficient specifický pro danou látku

cje koncentrace rozpuštěné látky

dje tloušťka absorpční vrstvy

Remisí jsou nazývány reflexní vlastnosti povrchu látky. Množství záření, které se odráží v jednotlivých úsecích spektra od barevného povrchu je možné znázornit graficky jako remisní křivky. Podle toho v jakém pásmu vlnové délky má remisní křivka vrchol se stanoví barva povrchu látky. Výška vrcholu křivky udává procento odrazivosti v příslušném spektrálním pásmu, tedy relativní jas [14].

Jaké množství světla bude pohlceno nebo odraženo závisí na struktuře sloučeniny. V případě látky rozpuštěné v roztoku bude velice důležitým faktorem koncentrace látky. Měření probíhá na zařízeních zvané spektrofotometry. Podrobnější popis spektrofotometrů bude uveden v následující kapitole.

Spektrofotometrie má širokou škálu využití v analýze, například v kvalitativní identifikaci sloučenin, určování struktury látek a další... Také spolu s fotometrií patří mezi nejpoužívanější techniky v biochemii [20].

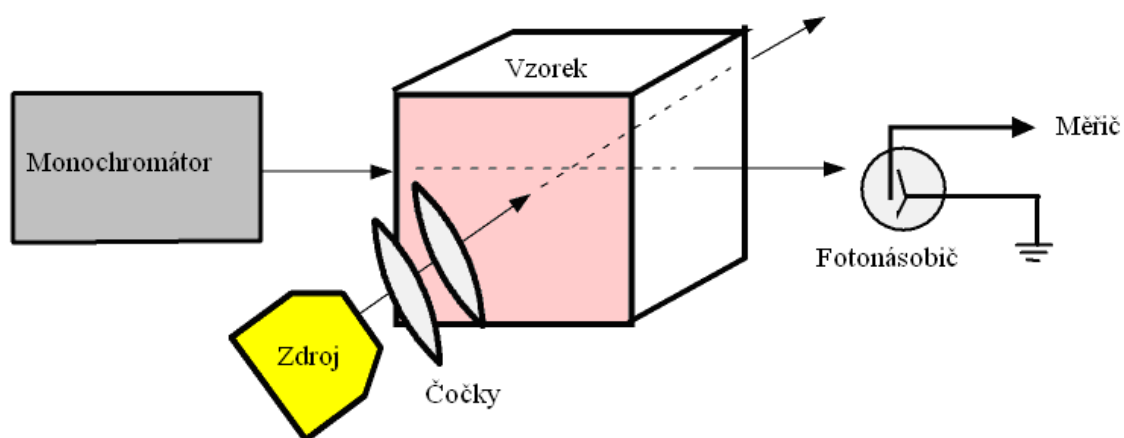
5.2. Spektrofotometry

Spektrofotometry slouží k měření množství světla v jednotlivých částech absorpčního spektra. Vlnovou délku monochromatického světla lze libovolně nastavit [20]. Měření se rozděluje podle toho o jaký typ měření se jedná. Mohou se rozlišovat podle použitého typu měřicího přístroje, podle různosti měřeného objektu nebo také podle polohy objektu a světelného paprsku [1].

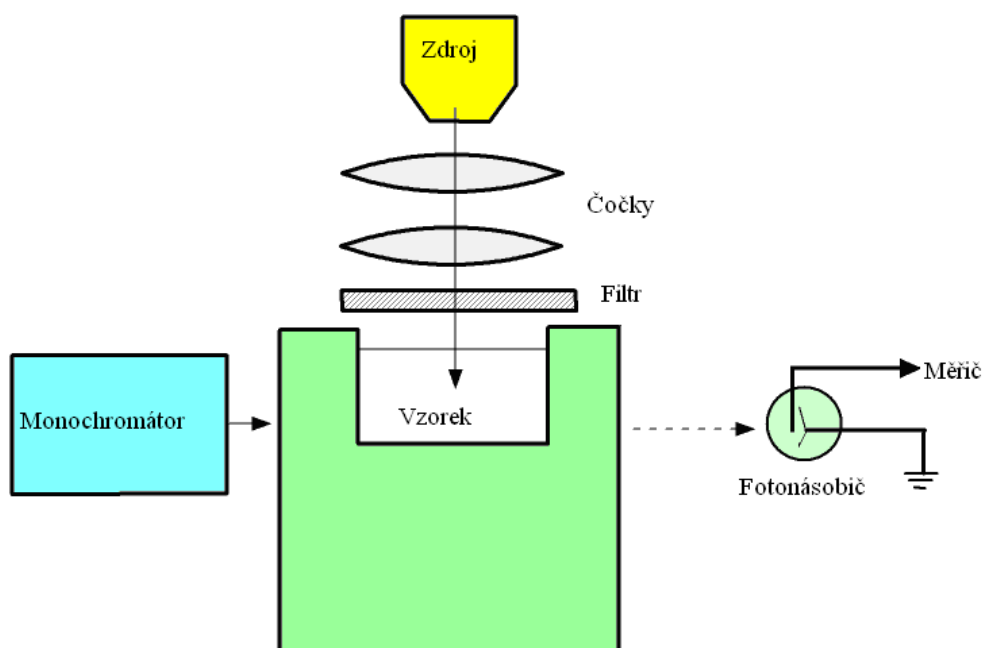
Spektrofotometry pomocí kyvet umožňují dva případy osvitu fotochromního vzorku:

- Laterální osvit
- Axiální osvit

Oba tyto typy jsou uvedeny na obrázcích (Obr. 17.), (Obr. 18.).



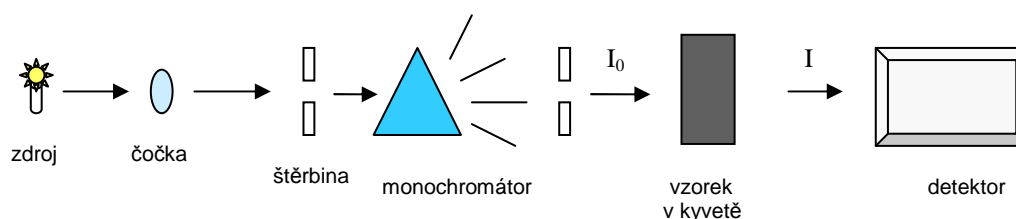
Obr. 17. Laterální osvit vzorku



Obr. 18. Axiální osvit vzorku

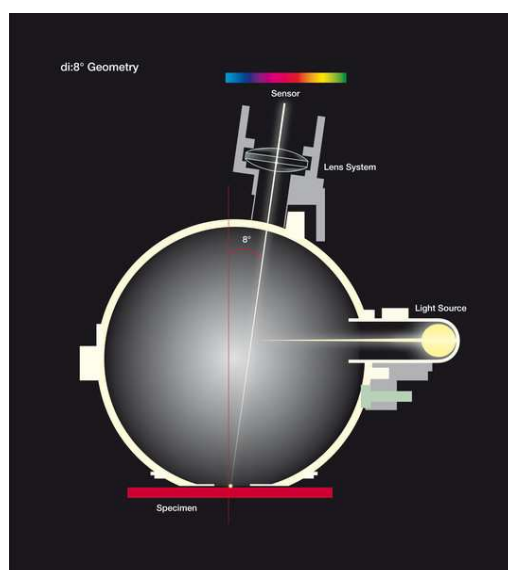
Paprsek ze světelného zdroje je usměrňován optickým systémem tvořeným čočkami. Dříve než dopadne světelný paprsek na vzorek, prochází vstupní štěrbinou monochromátoru. Po rozkladu vychází zeslabený paprsek z výstupní štěrbiny. Následuje průchod absorpčním prostředím, které tvoří vzorek umístěný v kyvetě a poté fotoelektrický detektor převádí signál na analogový nebo digitální výstup.

Na následujícím obrázku je znázorněno schéma spektrofotometru vhodný pro měření roztoků (Obr. 19.).



Obr. 19. Schéma analytického spektrofotometru [21]

Následující schéma znázorňuje spektrofotometr vhodný pro měření pevných látek (Obr. 20.). Jedná se o difúzně rozptýlené záření v integrační kouli. Integrační koule může být libovolného průměru z ohledem na celkovou plochu všech vstupů a výstupů pro osvětlení a pozorování paprsků [22].



Obr. 20. Schéma spektrofotometru pro měření celkového součinitele odrazu [22]

Spektrofotometr se skládá z několika částí:

Zdroj světla

Jako zdroj spojitého elektromagnetického záření slouží vhodná žárovka nebo výbojka. Pro viditelnou a infračervenou oblast je běžně používaná wolframová nebo halogenová žárovka. Stejně tak pro tyto oblasti je vhodná xenonová výbojka, která může být zdrojem světla i pro UV oblast. Její výhodou je široký rozsah vlnových délek, avšak má i řadu nevýhod. Mezi její nevýhody patří vysoká cena, nepříliš stabilní intenzita světla způsobená složením spojitého a čárového spektra. Pro UV oblast může být použita i vodíková nebo deuteriová výbojka [20].

Monochromátor

Monochromátor je tvořen vstupní a výstupní štěrbinou, rozkladným prvkem a zdrcadlovou nebo čočkovou soustavou. Štěrbina určuje rozsah vlnových délek, které vycházejí z monochromátoru. Čím je štěrbina širší, tím zajišťuje větší intenzitu vycházejícího světla. Rozkladným prvkem může být hranol, optická mřížka nebo interferenční filtr. Principem přenosu monochromatického obrazu je natáčení použitého rozkladného prvku a tím se postupně zobrazují jednotlivé obrazy vstupní štěrbinu na štěrbinu výstupní. Hranol pracuje v celém rozsahu viditelné oblasti, tedy pro vlnové délky 400-700 nm a je vyroben ze skla. Optická mřížka umožňuje plynulou změnu vlnové délky pouhým nakláněním. Interferenční filtr je nejjednodušší a nejlevnější. Je však nutno použít větší množství filtrů, obvykle 16 a více [20].

Vzorek

Vzorkem prochází svazek monochromatického světla vpuštěné výstupní štěrbinou. V případě, že je vzorkem samostatná látka v tuhém stavu, tvoří sama absorpční prostředí. Další možností absorpčního prostředí je roztok, který se plní do kyvet s optickou dráhou 1 cm. Pro viditelnou oblast se volí kyvety skleněné. V přístroji se kyvety umísťují do držáku kyvet a tím je zajištěna jejich přesná poloha. Často se jich do držáku kyvet vejde několik najednou a ty jsou pak do optické dráhy vsunovány automaticky [20].

Detektor záření a výstup naměřených hodnot

Na detektor dopadá světlo vycházející ze vzorku. Celý detekční systém je složen z detektoru záření, který převádí zářivý tok na elektrický signál a z elektronického zařízení na zpracování vzniklého signálu. Ve viditelné oblasti se na detekci používají fotonky nebo fotonásobiče, fotočlánky, fotoodpory a jiné fotoelektrické prvky. Signál je zpracován zesilovačem a převeden na měřidlo nebo číslicový displej [20].

6. Experimentální část

Experimentální část je rozdělena do několika částí. Zahrnuje jednak přípravu vzorků a také samotný experiment. V první části je pozorována změna parametrů v případě měření při rozdílných teplotách. V druhé části experimentu je cílem ověřit světlostálost kolorimetrických parametrů po nasvícení na zařízení UV-CON a ověřit světlostálost kolorimetrických parametrů v cyklickém namáhání. V dalších částech je vyhodnocena reprodukovatelnost měření a ověřena vhodnost fotochromních textilií jako senzorického systému.

6.1. Příprava vzorků

Na přípravu vzorků byla použita bavlněná tkanina a tiskací pasty s fotochromními pigmenty Photopia od společnosti Matsui. K potisku byl využit tiskací stroj Johannes Zimmer MDF/752 (Obr. 21.). Tisk byl proveden formou sítotisku, dvěma stěry. Potištěné vzorky o rozměrech 30 x 12 cm byly vyhotoveny ve dvou odstínech, a to ve fialovém a modrém odstínu pigmenty Photopia Purpur a Photopia Blue.



Obr. 21. Tiskací stroj Johannes Zimmer MDF/752

Tkanina od společnosti LICOLOR, a.s. má následujícími parametry:

- materiál: 100% bavlna
- úpravy: bělení, mercerace
- vazba: plátňová
- plošná hmotnost: 145 g/m²
- dostava osnovy: 260 nití/10 cm
- dostava útku: 220 nití/10 cm

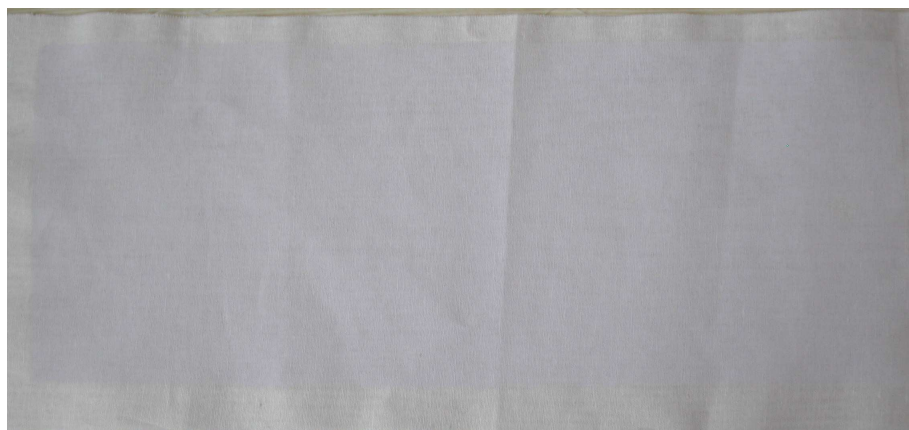
Tiskací pasta s fotochromním pigmentem Photopia Purpur a tiskací pasta s fotochromním pigmentem Photopia Blue mají jako základ použitou komplexní akrylátovou zahušťku. Obě pasty byly vytvořeny o stejné koncentraci komplexní akrylátové zahušťky a pigmentu. Na 500 g tiskací pasty bylo použito 400 g komplexní akrylátové zahušťky a 100 g příslušného pigmentu.

Po natištění byly vzorky zafixovány v sušící skříni HS 122 A (Obr. 22.) při teplotě 75°C po dobu 5 minut. Poté byla provedena ještě fixace žehlením.



Obr. 22. Sušící skříň HS 122 A

Připravené vzorky jsou znázorněny na obrázcích (Obr. 23.) a (Obr. 24.).



Obr. 23. Vzorek s fotochromním pigmentem Photopia Purpur



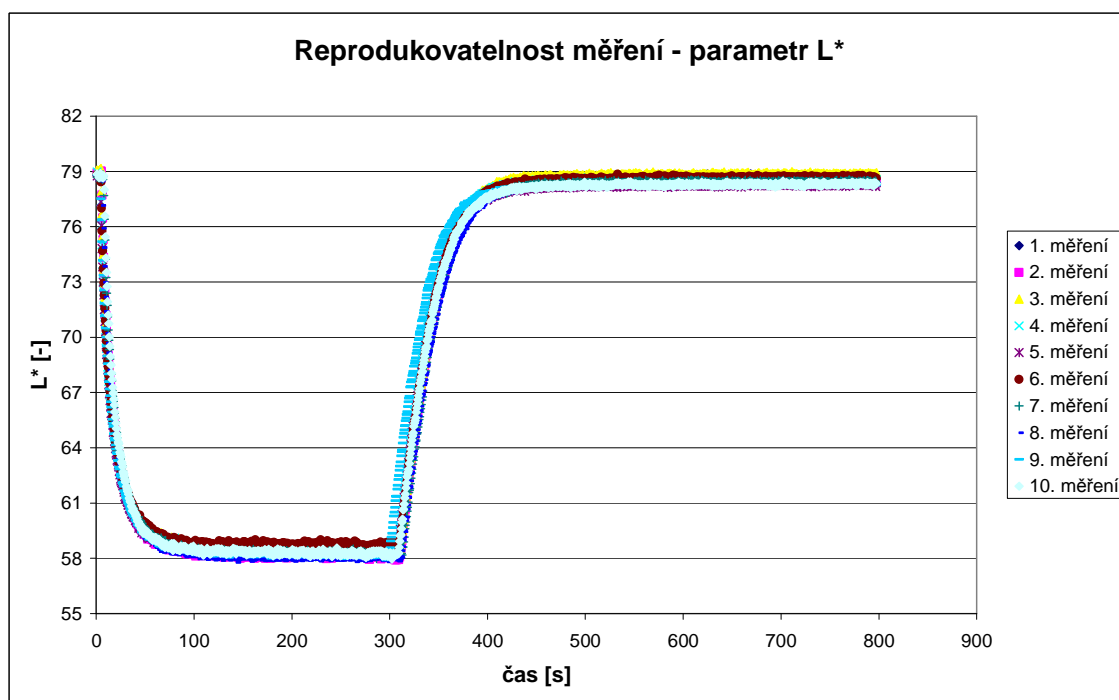
Obr. 24. Vzorek s fotochromním pigmentem Photopia Blue

6.2. Reprodukovatelnost měření

Reprodukovatelnost měření je těsnost shody mezi výsledky měření stejné veličiny provedených za odlišných podmínek měření, např. jiná metoda měření, jiný měřič, jiné pracovní podmínky, časový odstup měření, jiné místo a další [26].

V případě tohoto měření se jednalo o změnu měřeného místa. Pro oba typy pigmentu bylo provedeno 10 měření. Místa pro měření byla vybírána náhodně. Naměřená data byla zpracována do grafů vyjadřující závislost kolorimetrických parametrů na čase měření. Dále byly zjištěny základní statistické údaje ve vybraných časech. Vypočtené průměrné hodnoty, směrodatné odchylky, 95% intervaly spolehlivosti byly zpracovány do tabulky.

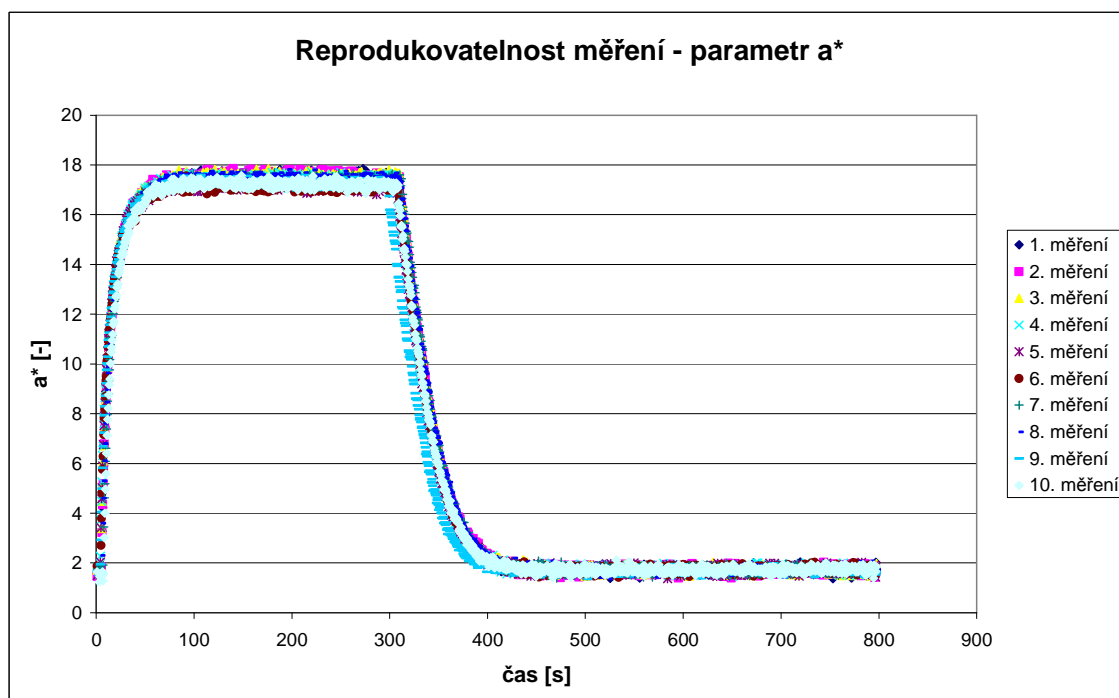
Následující grafy vyjadřují závislost mezi hodnotami parametrů L^* , a^* a b^* a časovým intervalem. Spolu s uvedenými tabulkami slouží k názornému porovnání reprodukovatelnosti provedeného měření obou typů předložených vzorků. Obrázky 25, 26, 27 a tabulky 2, 3, 4 představují reprodukovatelnost měření pro vzorky s pigmentem Photopia Purpur. Obrázky 28, 29, 30 spolu s tabulkami 5, 6, 7 představují reprodukovatelnost měření vzorků s pigmentem Photopia Blue.



Obr. 25. Graf reprodukovatelnosti měření u vzorků s pigmentem Photopia Purpur

čas [s]	střední hodnota	směrodatná odchylka	rozptyl	konfidenční interval
3,60	78,7986	0,138209	0,019102	(78,69973 ; 78,89747)
57,78	59,1642	0,206554	0,042665	(59,01644 ; 59,31196)
114,94	58,4107	0,240923	0,058044	(58,23835 ; 58,58305)
168,35	58,3546	0,231413	0,053552	(58,18906 ; 58,52014)
229,52	58,3664	0,209881	0,044050	(58,23456 ; 58,53484)
284,71	58,3305	0,229814	0,052814	(58,16610 ; 58,49490)
398,52	77,7248	0,204481	0,041812	(77,57852 ; 77,87108)
459,36	78,4029	0,201680	0,040675	(78,25863 ; 78,54717)
516,44	78,4411	0,226379	0,051247	(78,27916 ; 78,60304)
569,10	78,4827	0,228039	0,052002	(78,31957 ; 78,64583)
629,70	78,4616	0,201803	0,040724	(78,31724 ; 78,60596)
688,40	78,4870	0,197830	0,039137	(78,34548 ; 78,62852)
748,55	78,4879	0,188411	0,035499	(78,35312 ; 78,62268)

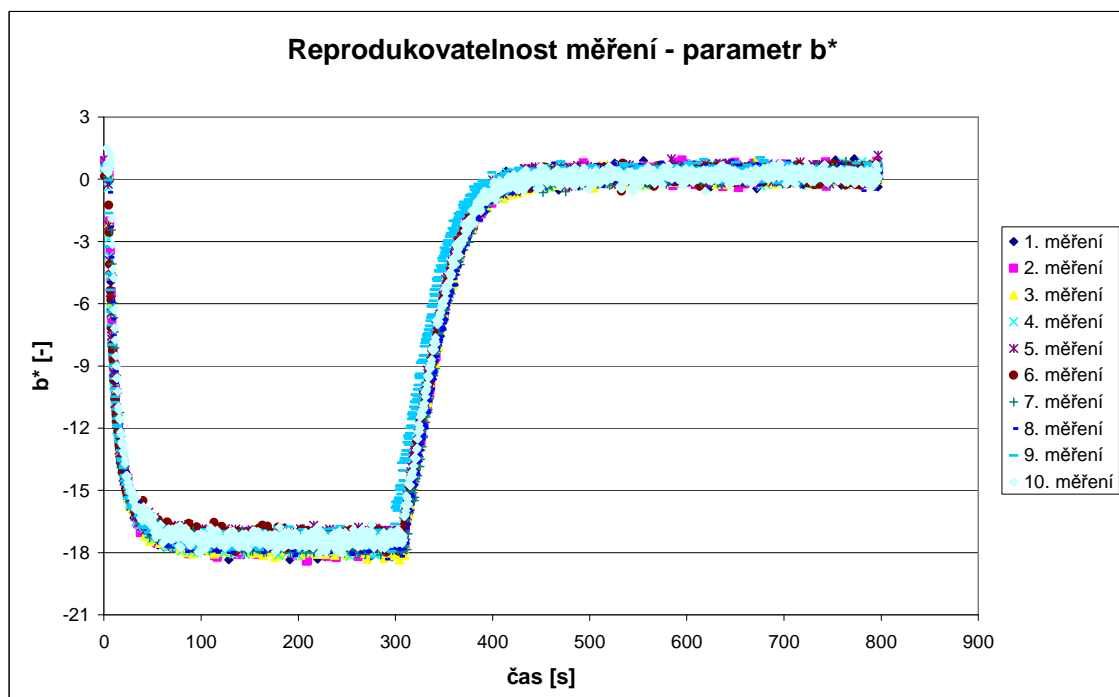
Tab. 2. Tabulka statistických údajů pro parametr L^* u vzorku s pigmentem Photopia Purpur



Obr. 26. Graf reprodukovatelnosti měření u vzorků s pigmentem Photopia Purpur

čas [s]	střední hodnota	směrodatná odchylka	rozptyl	konfidenční interval
3,60	1,6645	0,132477	0,017550	(1,569711 ; 1,759249)
57,78	17,0151	0,168826	0,028502	(16,89433 ; 17,13587)
114,94	17,4320	0,165333	0,027335	(17,31373 ; 17,55027)
168,35	17,3865	0,242255	0,058687	(17,21320 ; 17,55980)
229,52	17,3612	0,170072	0,028924	(17,23954 ; 17,48286)
284,71	17,3375	0,223242	0,049837	(17,19570 ; 17,51510)
398,52	2,1859	0,154235	0,023788	(2,075517 ; 2,296183)
459,36	1,7913	0,091147	0,008308	(1,726057 ; 1,856463)
516,44	1,6886	0,080257	0,006441	(1,631187 ; 1,746013)
569,10	1,7533	0,076672	0,005879	(1,698402 ; 1,808098)
629,70	1,7057	0,089893	0,008081	(1,641344 ; 1,740160)
688,40	1,7472	0,141844	0,020120	(1,645751 ; 1,848689)
748,55	1,6857	0,113991	0,012994	(1,604176 ; 1,767264)

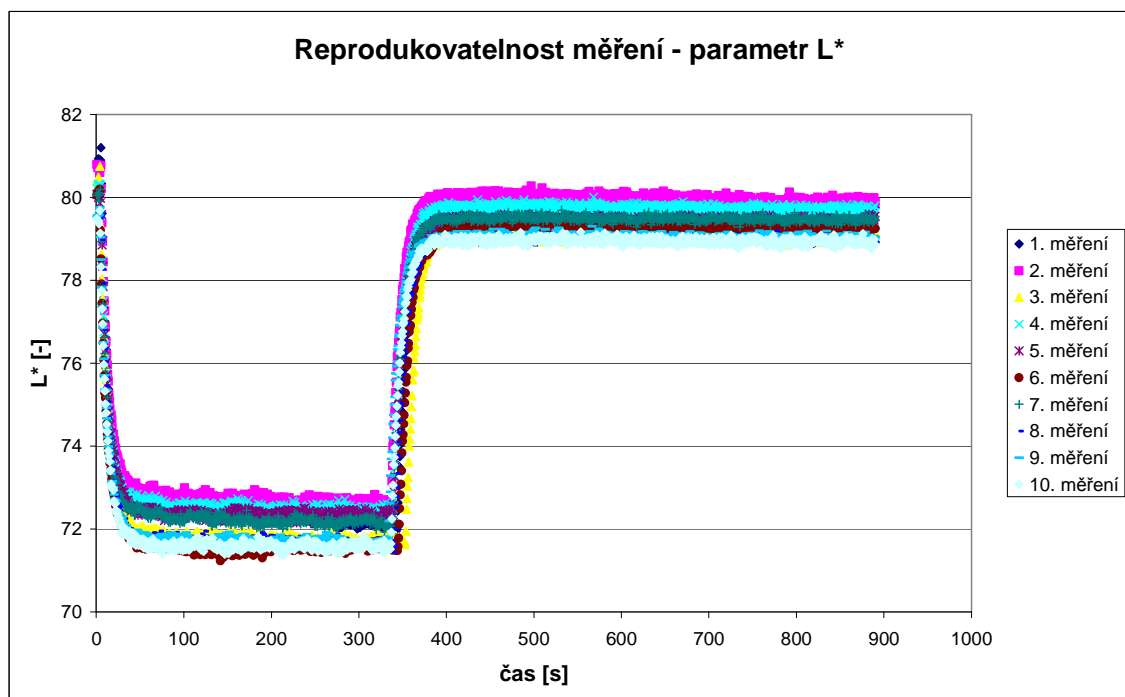
Tab. 3. Tabulka statistických údajů pro parametr a^* u vzorku s pigmentem Photopia Purpur



Obr. 27. Graf reprodukovatelnosti měření u vzorků s pigmentem Photopia Purpur

čas [s]	střední hodnota	směrodatná odchylka	rozptyl	konfidenční interval
3,60	0,5083	0,260382	0,067799	(0,322074 ; 0,694606)
57,78	-17,0724	0,205089	0,042061	(-17,2191 ; -16,9257)
114,94	-17,5017	0,198995	0,039599	(-17,6441 ; -17,3514)
168,35	-17,5090	0,223823	0,050097	(-17,6207 ; -17,3005)
229,52	-17,5463	0,270975	0,073427	(-17,7401 ; -17,3525)
284,71	-17,5577	0,303893	0,092351	(-17,7751 ; -17,3403)
398,52	-0,7250	0,268617	0,072155	(-0,91720 ; -0,53288)
459,36	0,0208	0,221502	0,049063	(-0,13770 ; 0,179208)
516,44	0,2433	0,215607	0,046486	(0,089054 ; 0,397526)
569,10	0,1730	0,178973	0,032031	(0,044956 ; 0,301016)
629,70	0,3214	0,149567	0,022370	(0,214446 ; 0,342487)
688,40	0,2244	0,209777	0,044006	(0,074331 ; 0,374463)
748,55	0,2813	0,231884	0,053770	(0,115407 ; 0,447167)

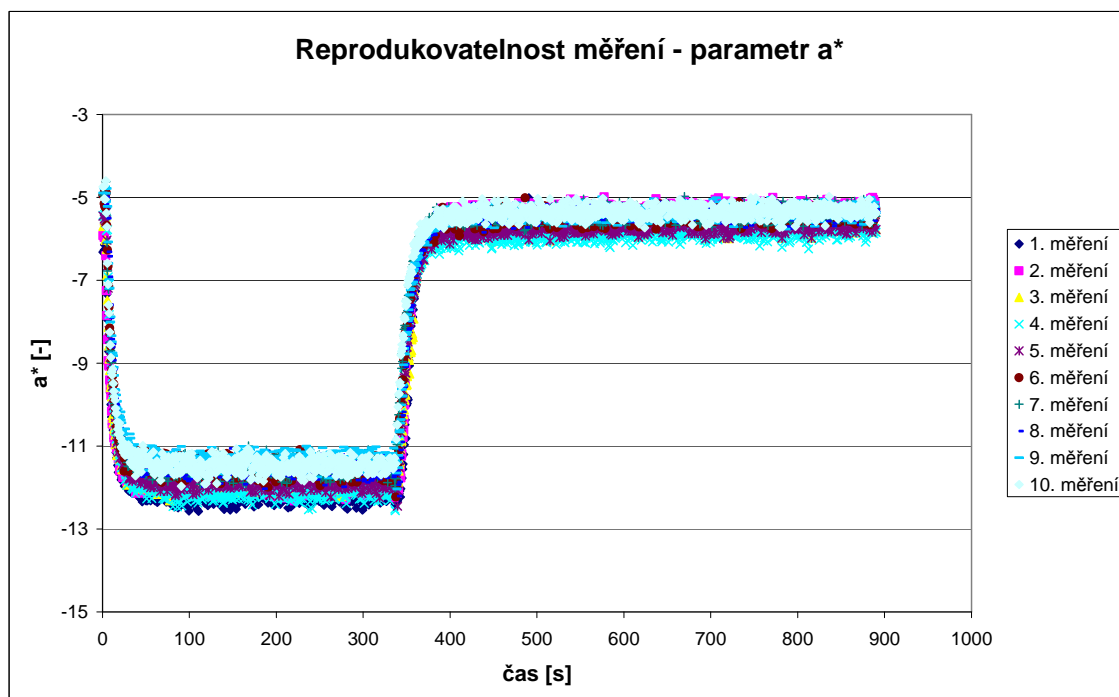
Tab. 4. Tabulka statistických údajů pro parametr b^* u vzorku s pigmentem Photopia Purpur



Obr. 28. Graf reprodukovatelnosti měření u vzorků s pigmentem Photopia Blue

čas [s]	střední hodnota	směrodatná odchylka	rozptyl	konfidenční interval
3,27	80,0864	0,518192	0,268523	(79,71571 ; 80,45709)
57,36	72,1832	0,503600	0,253613	(71,82295 ; 72,54345)
114,97	72,1012	0,451282	0,203655	(71,77837 ; 72,42403)
168,09	72,0578	0,429695	0,184638	(71,75041 ; 72,26519)
229,54	72,0265	0,442158	0,195504	(71,71020 ; 72,34180)
284,59	71,9916	0,418304	0,174978	(71,69236 ; 72,29084)
398,54	79,3620	0,351392	0,123476	(79,11063 ; 79,61337)
459,35	79,3929	0,341765	0,116803	(79,14842 ; 79,63738)
516,32	79,3867	0,394870	0,155922	(79,10424 ; 79,66916)
569,45	79,3881	0,353217	0,124762	(79,13542 ; 79,64078)
629,62	79,3431	0,376021	0,141392	(79,07411 ; 79,61209)
688,50	79,3226	0,375451	0,140963	(79,05402 ; 79,59118)
748,67	79,3601	0,371434	0,137963	(79,06279 ; 79,59421)

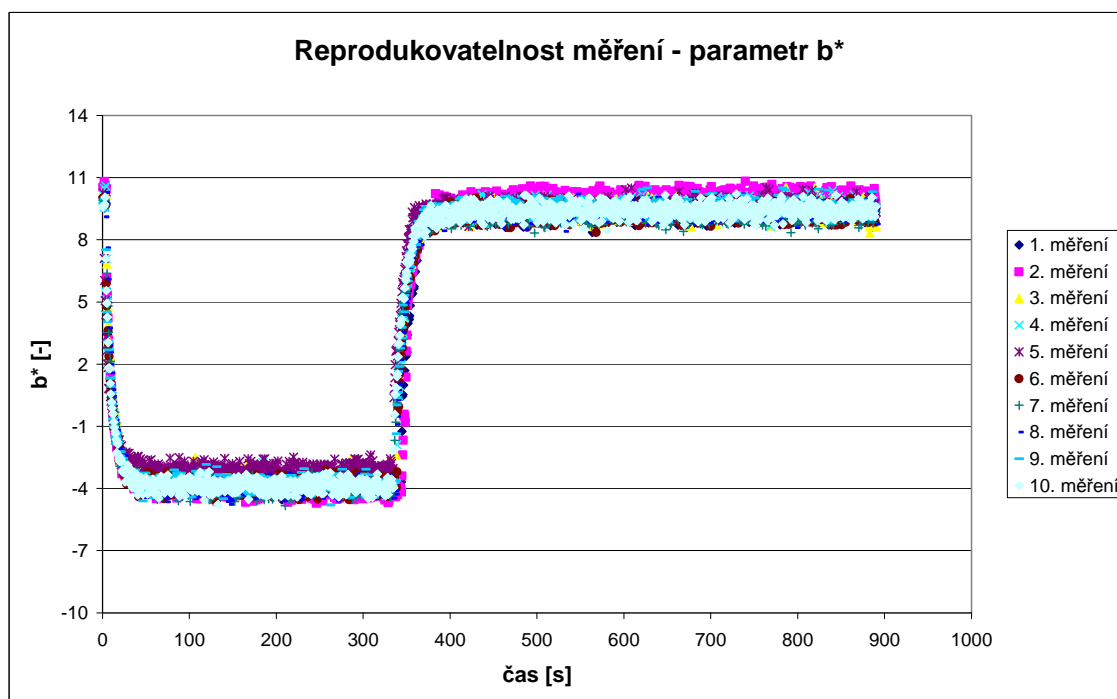
Tab. 5. Tabulka statistických údajů pro parametr L^* u vzorku s pigmentem Photopia Blue



Obr. 29. Graf reprodukovatelnosti měření u vzorků s pigmentem Photopia Blue

čas [s]	střední hodnota	směrodatná odchylka	rozptyl	konfidenční interval
3,27	-5,4276	0,495884	0,245901	(-5,78233 ; -5,07287)
57,36	-11,6654	0,372708	0,138911	(-11,9320 ; -11,3988)
114,97	-11,7815	0,288287	0,083109	(-11,9877 ; -11,5753)
168,09	-11,6439	0,313079	0,098018	(-11,8679 ; -11,4199)
229,54	-11,8155	0,321425	0,103314	(-12,0464 ; -11,5856)
284,59	-11,6569	0,268631	0,072163	(-11,8491 ; -11,4647)
398,54	-5,5941	0,259196	0,067183	(-5,77952 ; -5,40868)
459,35	-5,5384	0,299293	0,089576	(-5,75245 ; -5,32425)
516,32	-5,5673	0,155436	0,024160	(-5,67846 ; -5,45608)
569,45	-5,5241	0,174212	0,030350	(-5,64876 ; -5,39952)
629,62	-5,5435	0,249355	0,062178	(-5,72187 ; -5,36511)
688,50	-5,5712	0,239591	0,057404	(-5,74258 ; -5,39980)
748,67	-5,4587	0,201082	0,040434	(-5,62910 ; -5,34140)

Tab. 6. Tabulka statistických údajů pro parametr a^* u vzorku s pigmentem Photopia Blue



Obr. 30. Graf reprodukovatelnosti měření u vzorků s pigmentem Photopia Blue

čas [s]	střední hodnota	směrodatná odchylka	rozptyl	konfidenční interval
3,27	9,4980	0,504518	0,254538	(1, 41610 ; 2,13793)
57,36	-3,7922	0,317842	0,101024	(-4,01953 ; -3,56479)
114,97	-3,6467	0,384140	0,147564	(-3,92150 ; -3,37190)
168,09	-3,8893	0,536613	0,287954	(-4,27314 ; -3,50540)
229,54	-3,7252	0,503951	0,253967	(-4,08572 ; -3,36472)
284,59	-3,7933	0,463936	0,215237	(-4,12514 ; -3,46138)
398,54	9,2048	0,381345	0,145424	(8,932042 ; 9,477638)
459,35	9,3644	0,457042	0,208887	(9,037491 ; 9,691389)
516,32	9,5656	0,351036	0,123226	(9,314524 ; 9,816756)
569,45	9,4274	0,167047	0,027905	(9,307882 ; 9,546878)
629,62	9,4467	0,315879	0,099780	(9,220714 ; 9,672646)
688,50	9,6444	0,279399	0,078064	(9,444529 ; 9,844271)
748,67	9,4645	0,414497	0,171808	(9,168026 ; 9,761054)

Tab. 7. Tabulka statistických údajů pro parametr b^* u vzorku s pigmentem Photopia Blue

Výsledky reprodukovatelnosti měření vyrobených vzorků poukazují na rozdílnou variabilitu. Těsnost shody mezi výsledky měření u vzorků s pigmentem Photopia Purpur je vysoká. Zatímco u druhého typu pigmentu, u pigmentu Photopia Blue, je rozptyl měření mnohem větší, tedy má větší variabilitu. Tento fakt dokazují tabulky se statistickými údaji, kdy například ve 114,94 sekundě pro parametr L^* je velikost rozptylu u pigmentu Photopia Purpur rovna 0,058044 a u pigmentu Photopia Blue rovna 0,203655. Lze tedy říci, že vzorky s pigmentem Photopia Purpur mají méně kolísavé výsledky měření a tedy jakékoliv proměrování tohoto materiálu dává při vyhodnocení přesnější výsledky s menšími odchylkami. Proč tomu tak je, může mít řadu důvodů. Parametry, které to mohou ovlivnit jsou např. stabilita pigmentu, struktura bavlněné tkaniny, rovnoměrnost potisku, rozsah změny barvy při fotochromní reakci vzhledem ke klidnému stavu bez osvětlení. Variabilita však není natolik značná, aby neznemožňovala použít oba pigmenty pro dané účely jako fotochromní senzory.

6.3. Studium teploty na fotochromných textiliích

Veškerá měření v experimentální části probíhala za standardních laboratorních podmínek., tj. teplota $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, relativní vlhkost $\varphi = 65 \pm 2\%$.

Měření bylo provedeno na spektrofotometru Fotochrom 2, který je uveden na obrázku 31. Součástí tohoto měřicího systému je excitační monochromátor, který umožňuje sledování spektrální citlivosti aplikovaného fotochromního pigmentu. Dále je zařazena do systému elektronická západka, která svojí polohou reguluje expozici a následné odstínění excitačního paprsku po dobu reverze. Osvit je zprostředkován xenonovou výbojkou Xe 450 W. Teplota je nastavitelná a její stabilitu zajišťuje termostat Julabo F 25 He. Pracuje v rozmezí teplot -28 až 200°C (Obr. 32.).

Před každým měřením byla provedena kalibrace pomocí černého a bílého standardu (BaSO_4).

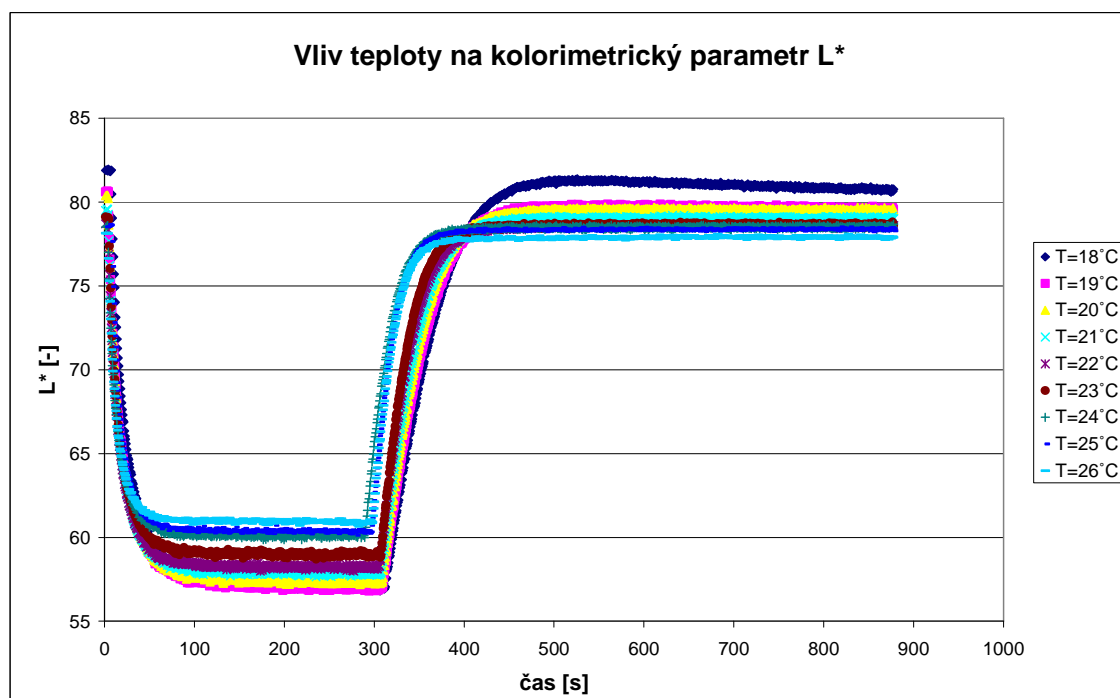


Obr. 31. Spektrofotometrický systém Fotochrom 2 [1]

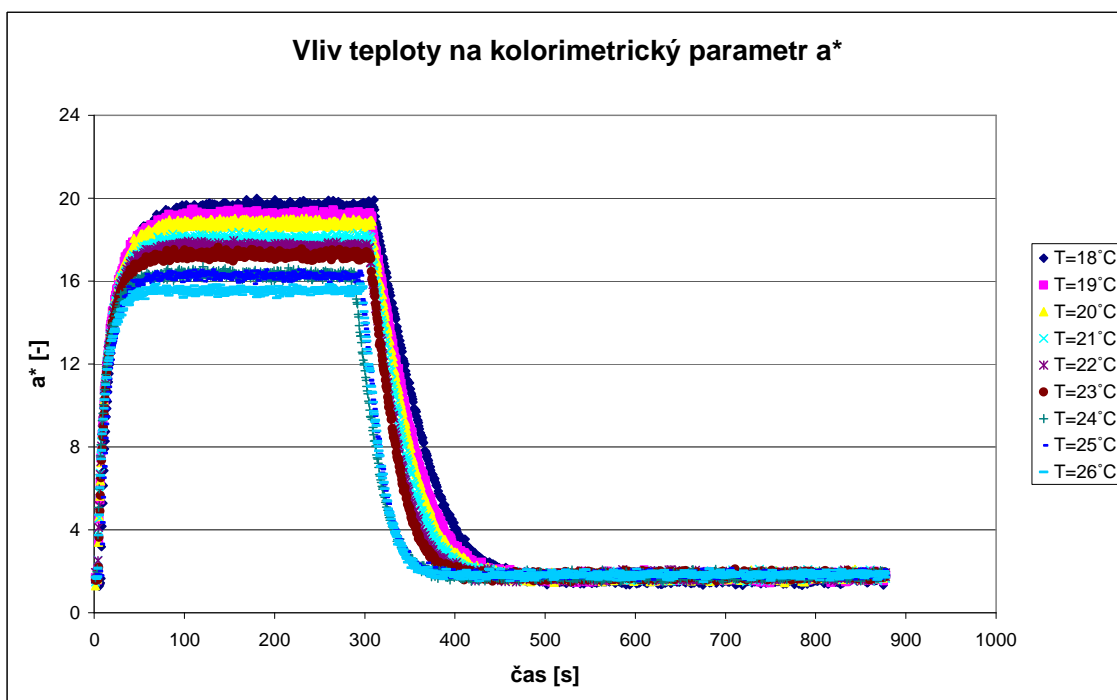


Obr. 32. Spektrofotometrický systém Fotochrom 2 - termostat

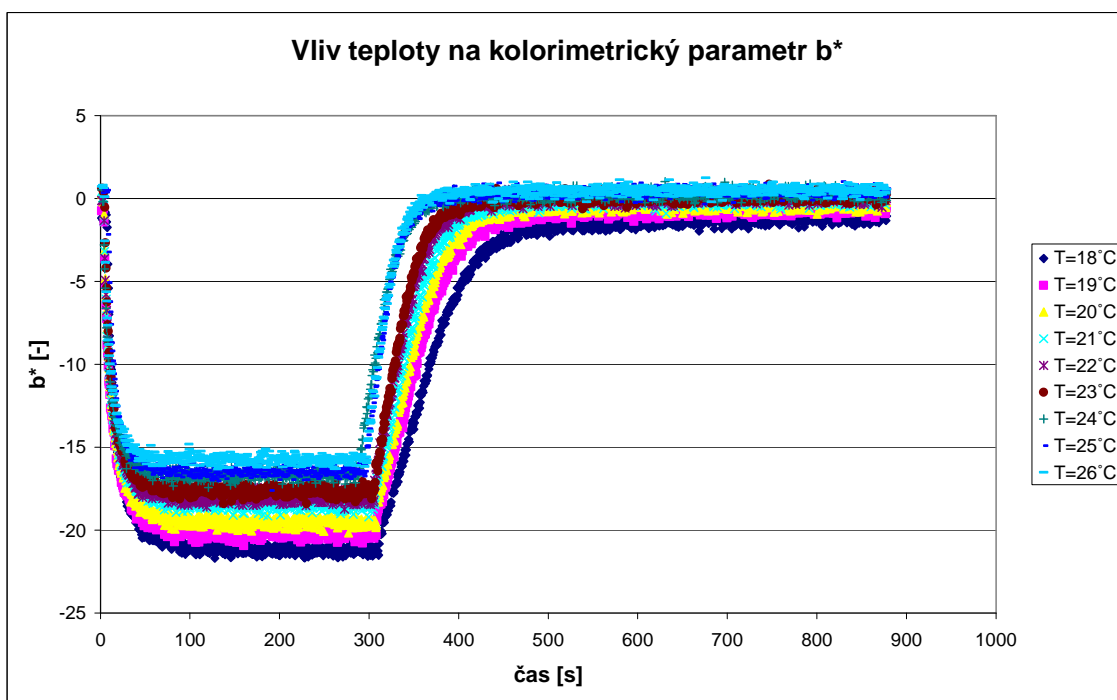
Vzorky materiálů byly zatěžovány jedním cyklem, to znamená byly vystaveny expozici po dobu 5 minut a následně relaxovaly 10 minut. Měření jednotlivých vzorků probíhalo za rozdílných teplot v intervalu od 18°C do 26°C. Na obrázku 33, 34 a 35 je vidět závislost kolorimetrických parametrů na teplotě okolí měřeného vzorku, kde byl aplikován fotochromní pigment Photopia Purpur.



Obr. 33. Sledování průběhu jasu v různých teplotních stavech



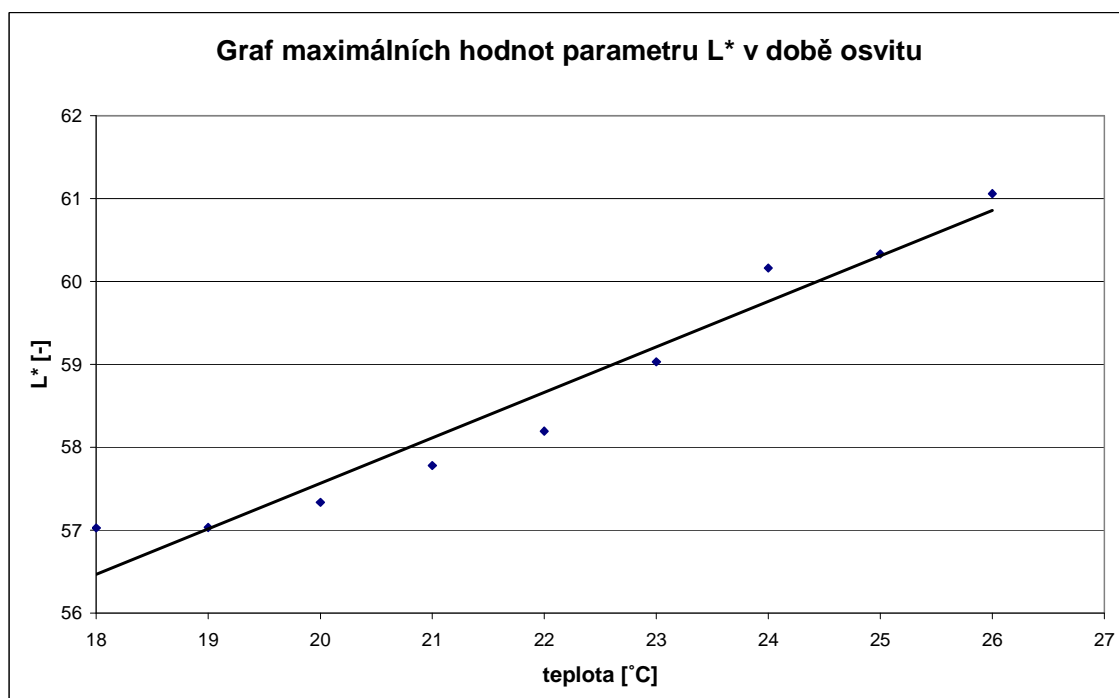
Obr. 34. Sledování průběhu parametru a^* v různých teplotních stavech



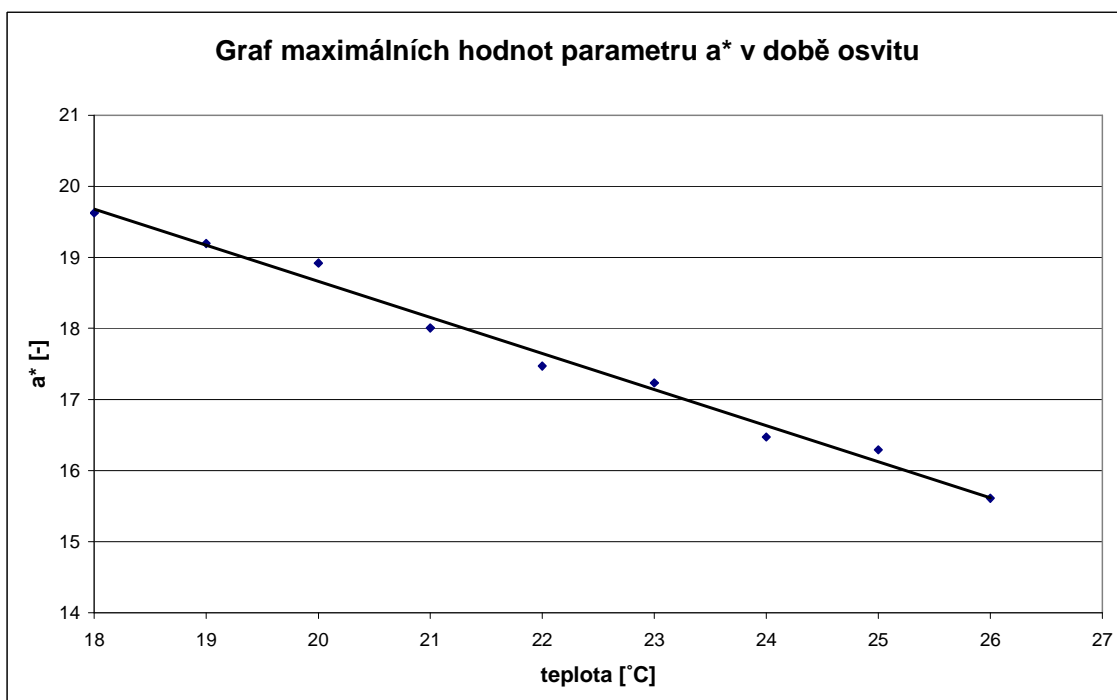
Obr. 35. Sledování průběhu parametru osy b^* v různých teplotních stavech

Z grafů (Obr. 33.), (Obr. 34.), (Obr. 35.) vyplývá, že pro všechny tři parametry systému CIE $L^*a^*b^*$ v závislosti na teplotě dochází k posuvu maximálních hodnot

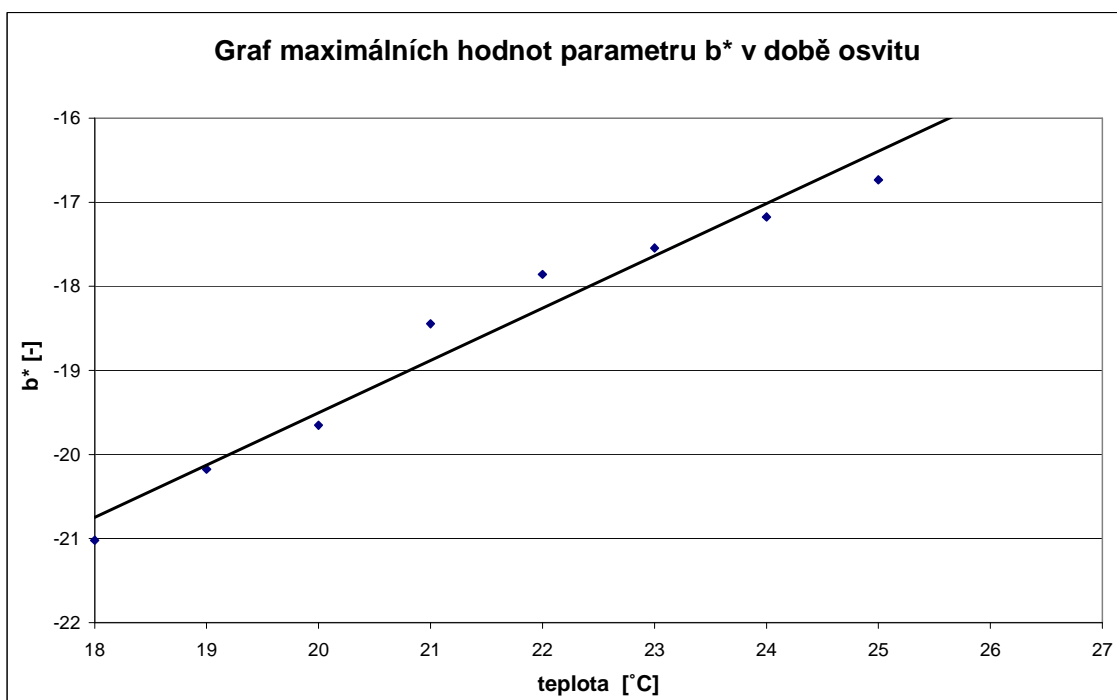
průběhu při osvětlení i relaxaci a to v lineárním trendu. V případě jasů s nárůstem teploty stoupají hodnoty při maximálním osvětlení a je tomu stejně i při relaxaci. Tuto skutečnost ilustruje také graf na obrázku 36. Posun na chromatické ose a^* má také lineární trend. Se zvyšující se teplotou klesá hodnota maxima při osvětlení, tedy posun směřuje v systému CIE $L^*a^*b^*$ k zelené barvě (Obr. 37.). U parametru b^* zvýšení teploty způsobuje posunutí směrem ke žluté barvě (Obr. 38).



Obr. 36. Maximální hodnoty v době osvětlení pro pigment Photopia Purpur

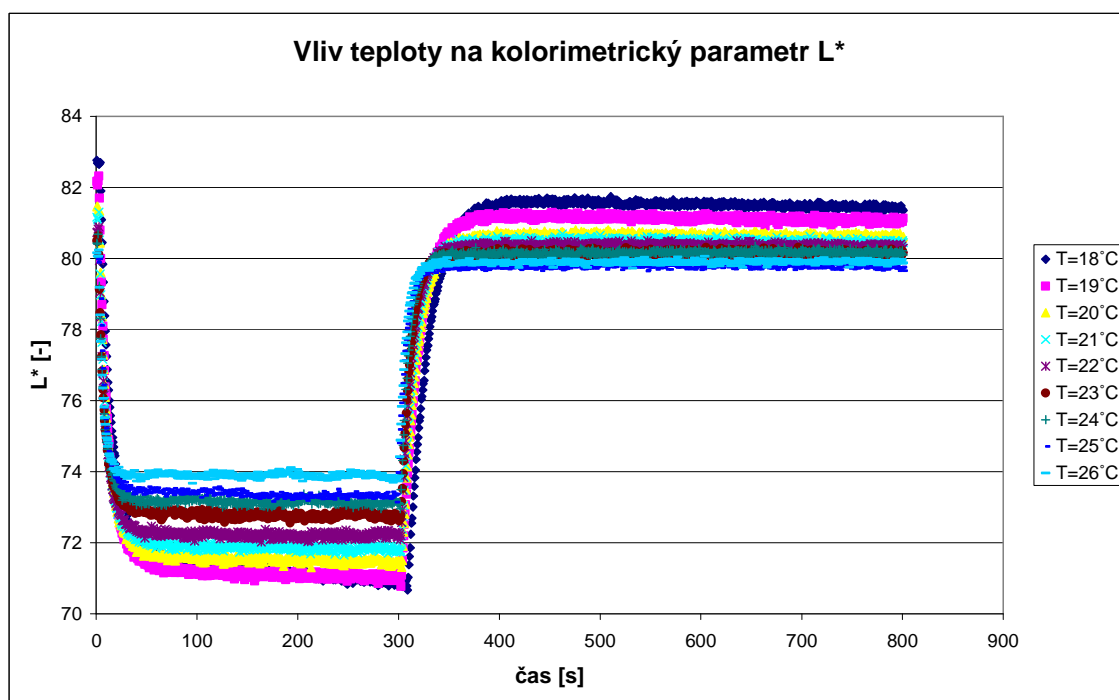


Obr. 37. Maximální hodnoty v době osvitů pro pigment Photopia Purpur

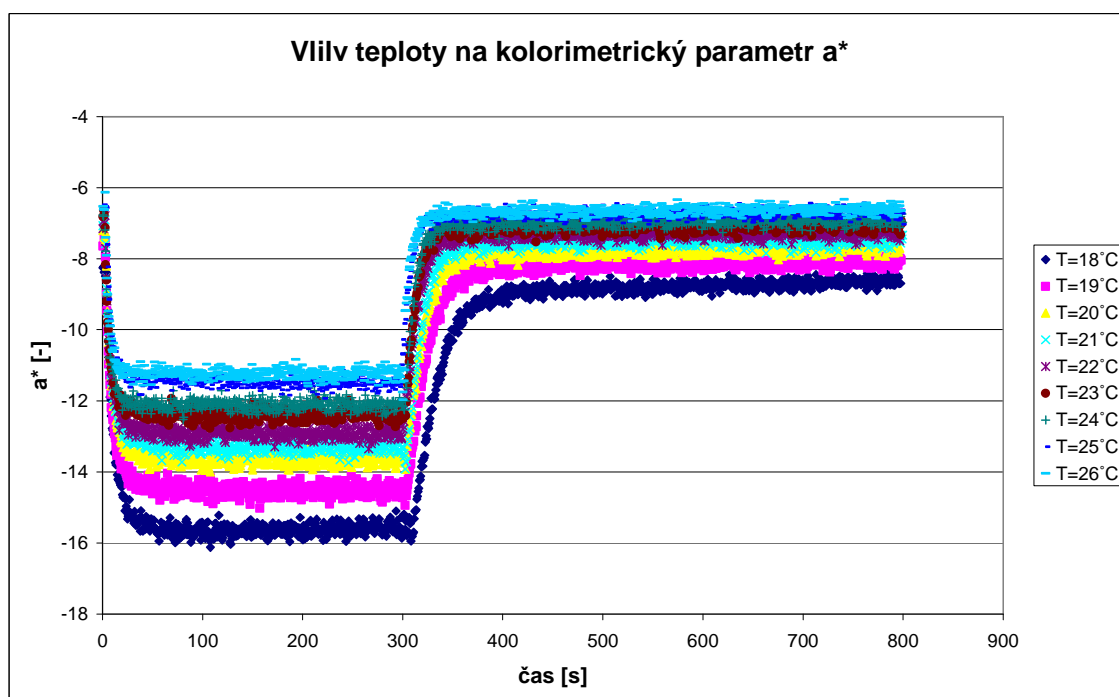


Obr. 38. Maximální hodnoty v době osvitů pro pigment Photopia Purpur

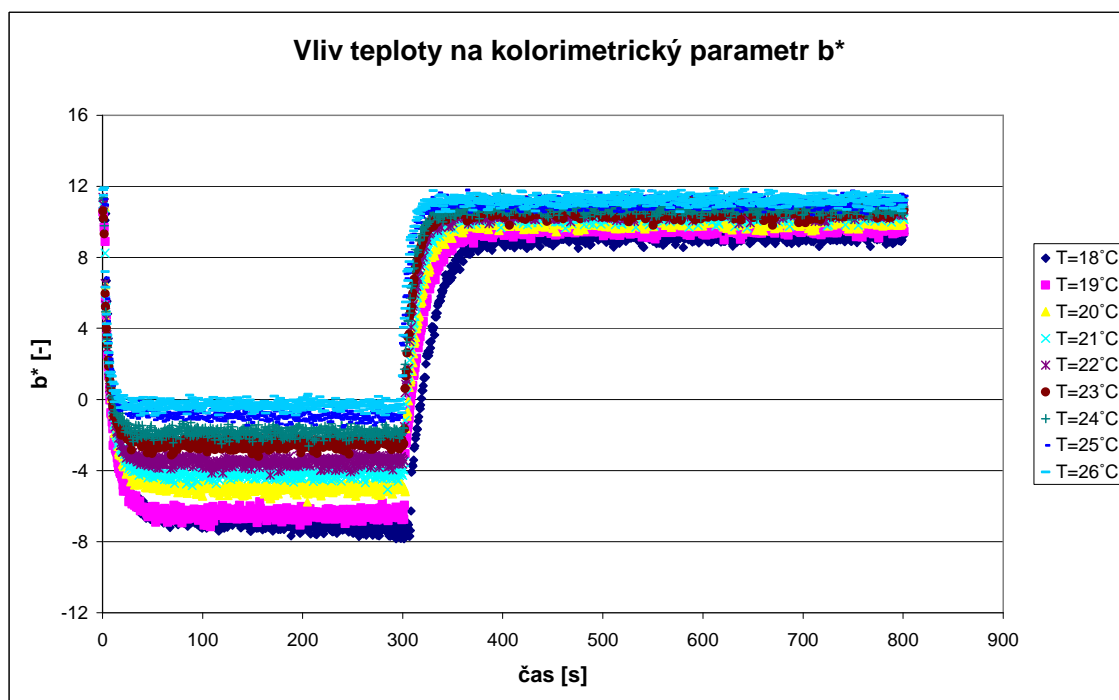
Průběhy měření vzorků s pigmentem Photopia Blue jsou uvedeny na obrázcích níže (Obr. 39.), (Obr. 40.), (Obr. 41).



Obr. 39. Sledování průběhu jasu v různých teplotních stavech

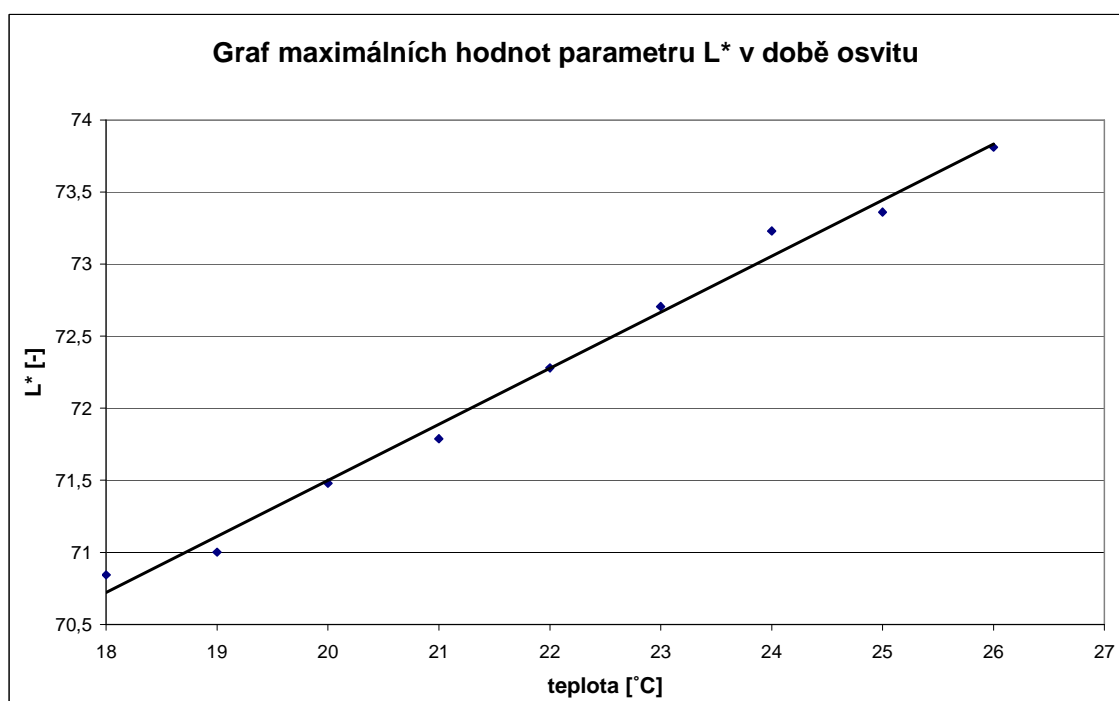


Obr. 40. Sledování průběhu parametru a^* v různých teplotních stavech

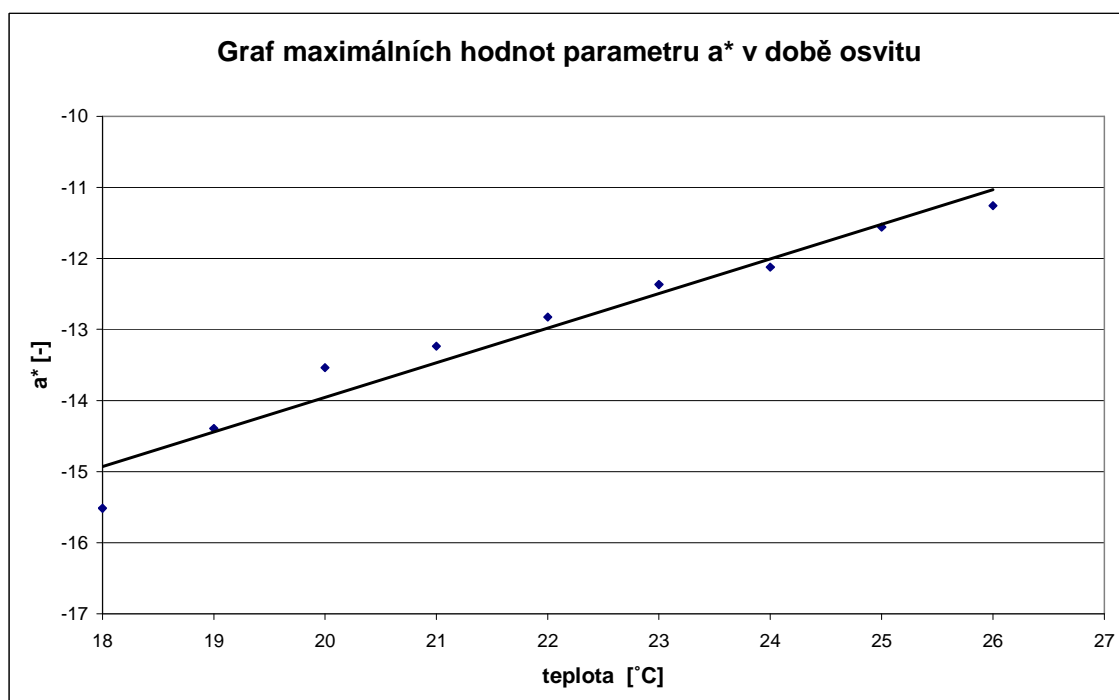


Obr. 41. Sledování průběhu parametru b^* v různých teplotních stavech

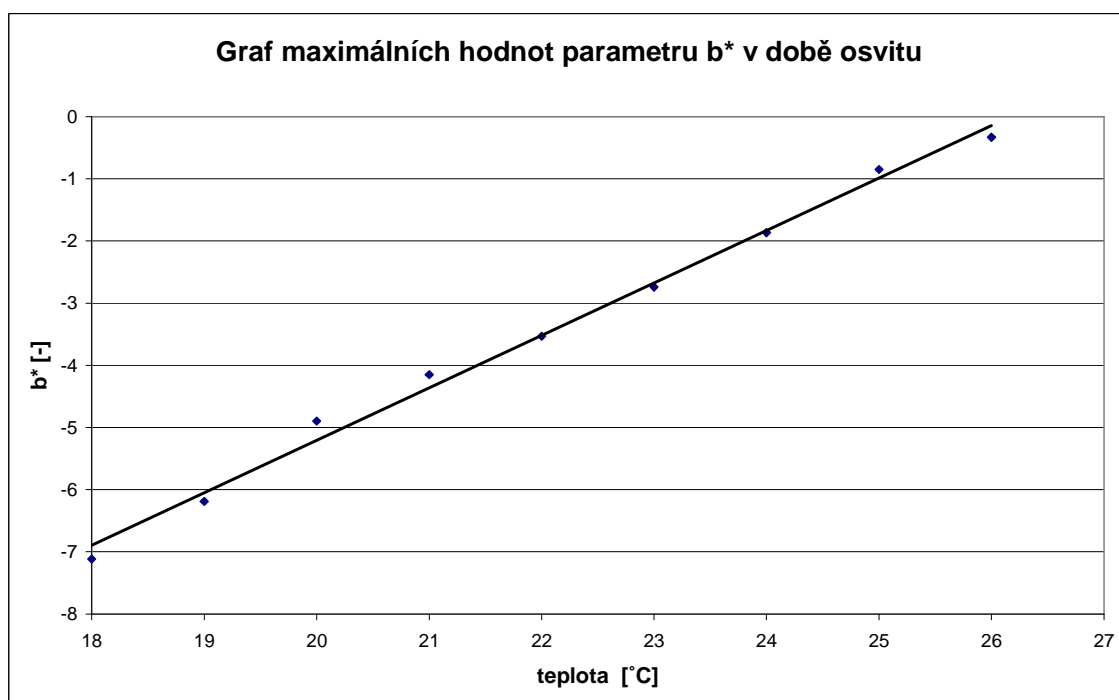
Měření vzorků s pigmentem Photopia Blue prokázalo stejný trend v posuvu maximálních hodnot při osvětlení a reverzi jako tomu bylo u vzorků s pigmentem Photopia Purpur. Pro parametr L^* odpovídá graf na obrázku 42, pro parametr a^* graf na obrázku 43 a pro parametr b^* graf na obrázku 44.



Obr. 42. Maximální hodnoty v době osvětlení pro pigment Photopia Blue



Obr. 43. Maximální hodnoty v době osvitu pro pigment Photopia Blue



Obr. 44. Maximální hodnoty v době osvitu pro pigment Photopia Blue

6.4. Ověření světlostálosti kolorimetrických parametrů

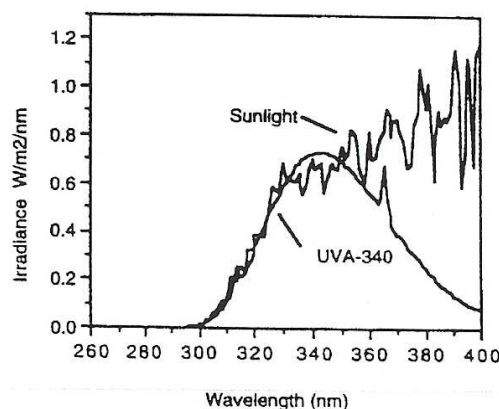
6.4.1. Expozice vzorků na přístroji UV-CON

Atlas UV-CON Accelerated Weathering Tester je přístroj, který byl vyvinut společností SDL International Ltd. a slouží pro simulaci povětrnostních podmínek, za působení teploty v rozmezí cca 40°C - 90°C. Přístroj je uveden na obrázku 45. Povětrnostní podmínky lze volit v kombinacích: pouze samotné UV záření, nebo UV záření spolu s vlhkostí.



Obr. 45. Atlas UV-CON Accelerated Weathering Tester

V případě mého experimentu byla provedena expozice při teplotě 60°C. Jako zdroj záření byla použita UV lampa typu UVA-340. Pro tento typ lampy je charakteristické záření ve vlnové délce 300 – 400nm. Na obrázku 46. jsou znázorněny spektrální křivky vyzařování pro lampu UVA-340 a pro sluneční záření.



Obr. 46. Spektrální charakteristika lampy UVA-340 a slunečního záření

Vzorky potřebných rozměrů byly upnuty kruhovými úchyty do nosičů a vloženy do přístroje. K osvitů došlo v různých časových intervalech. Pro oba typy materiálu byl proveden osvit po dobu 4, 8, 12, 24, 48 a 72 hodin. Na následujících obrázcích (Obr. 47.), (Obr. 48.) je možné provést porovnání vzorků, které nebyly osvětleny a vzorků po 72 hodinovém osvitě.



Obr. 47. Porovnávání vzhledu neosvětleného a osvětleného vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Purpur

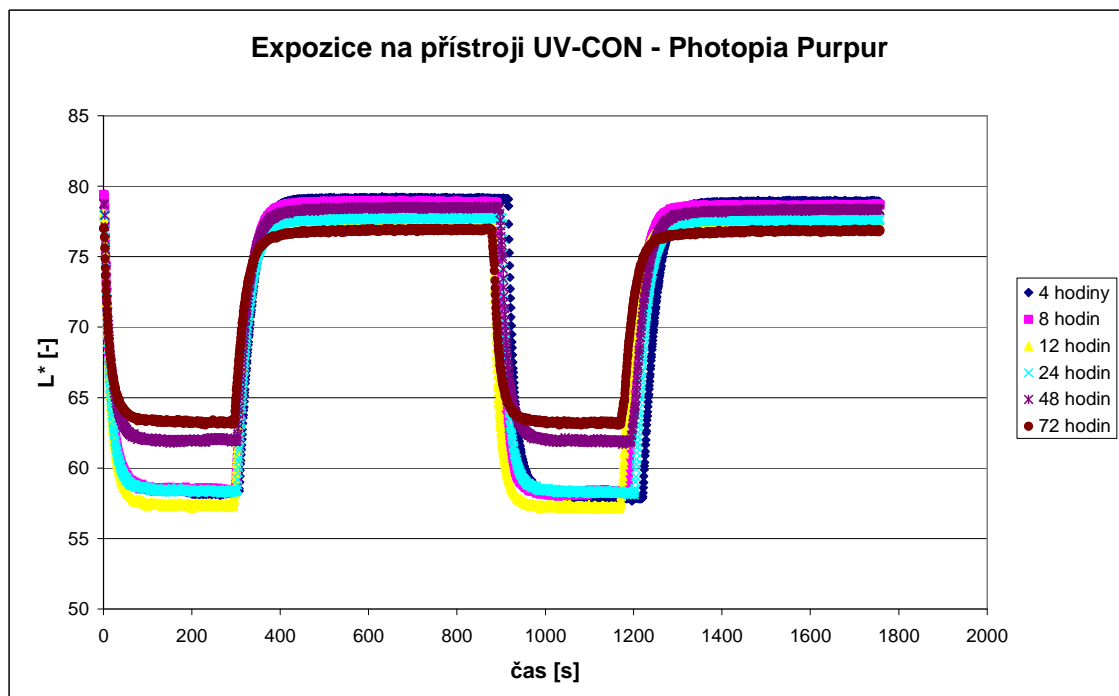


Obr. 48. Porovnávání vzhledu neosvětleného a osvětleného vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Blue

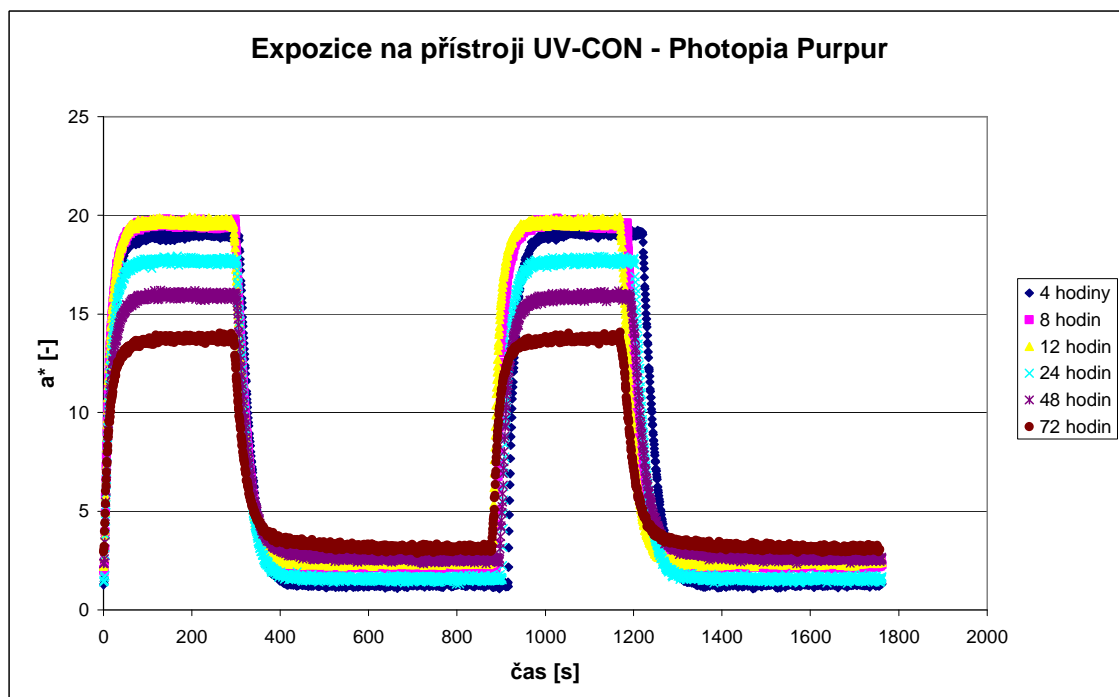
Rozdíly jednotlivých vzorků jsou viditelné pouhým okem. Po osvitě na přístroji UV-CON zůstala na vzorcích označená místa, kde proběhl osvit. Z chemického hlediska došlo k degradaci pigmentu působením UV záření. Míra degradace je závislá na době, po kterou byl vzorek vystaven záření. Tato skutečnost vyplývá i z následujících grafů.

Počáteční hodnoty a tedy i maximální hodnoty v době relaxace vyjadřují světlost barvy viditelné okem (Obr. 49.). Čím méně hodin byl vzorek ozařován, tím je hodnota jasu vyšší a rozdíl barvy mezi původním a ozařeným vzorkem méně zřetelný pouhým okem. Na chromatické ose a^* se posouvá odstín barvy s přibývajícím počtem hodin

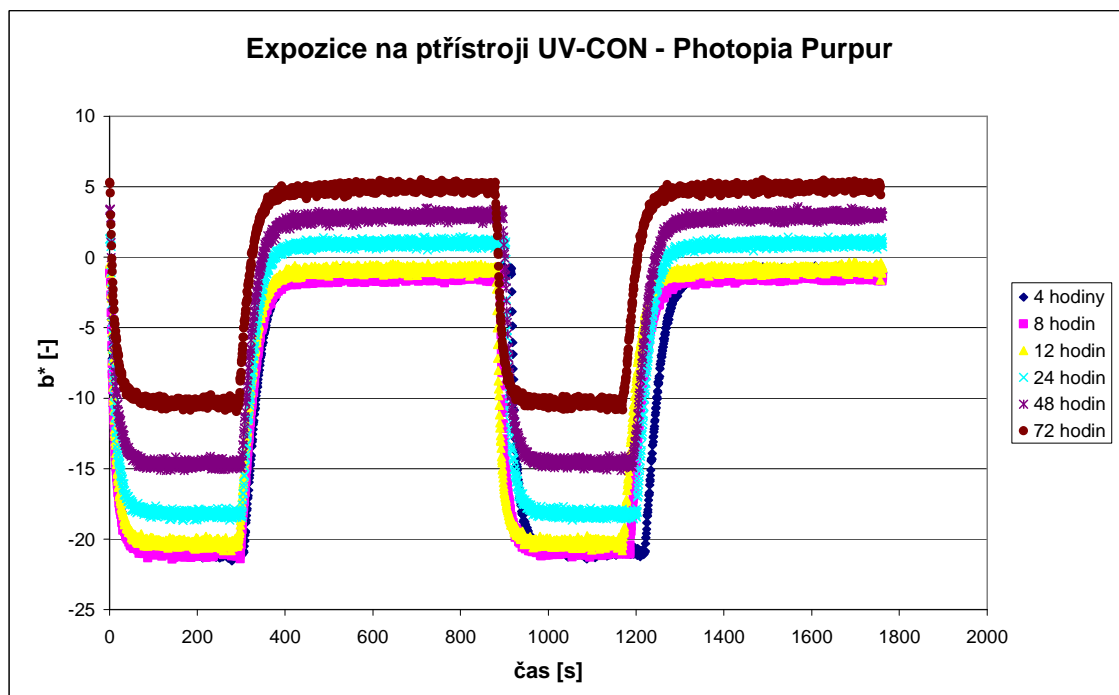
ozáření směrem k červené barvě (Obr. 50.). Na chromatické ose b^* se hodnoty posouvají do kladné části osy, z hlediska barevnosti to znamená posun ke žluté barvě (Obr. 51.).



Obr. 49. Graf hodnot jasu po expozici na přístroji UV-CON pro pigment Photopia Purpur

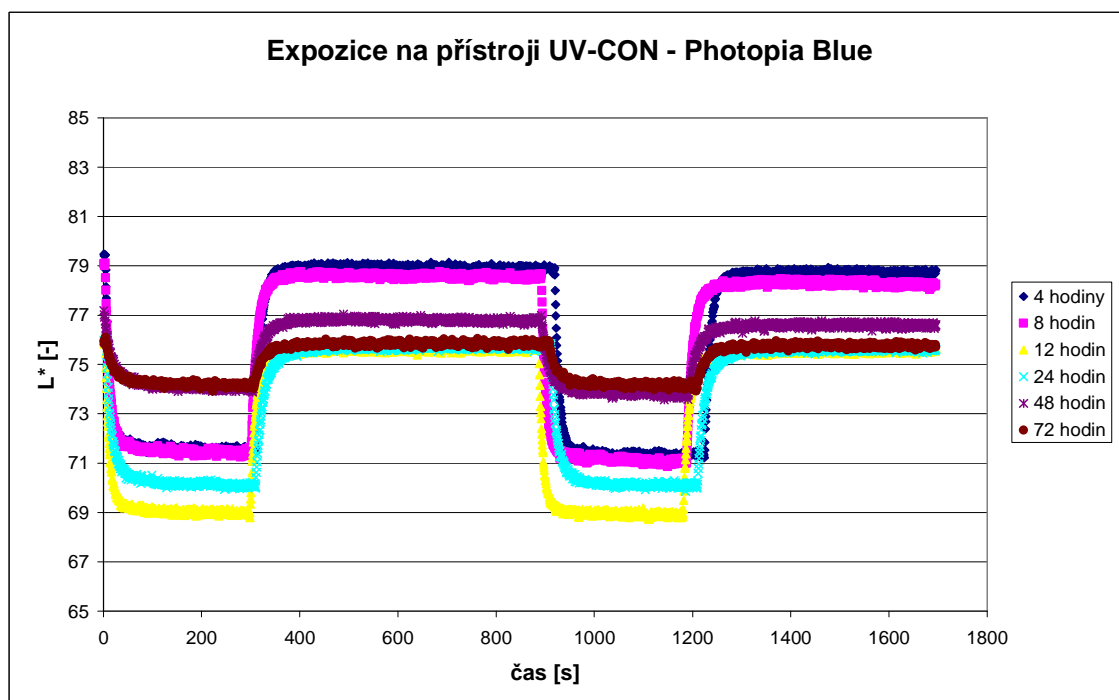


Obr. 50. Graf hodnot pro chromatickou osu a^* po expozici na přístroji UV-CON pro pigment Photopia Purpur

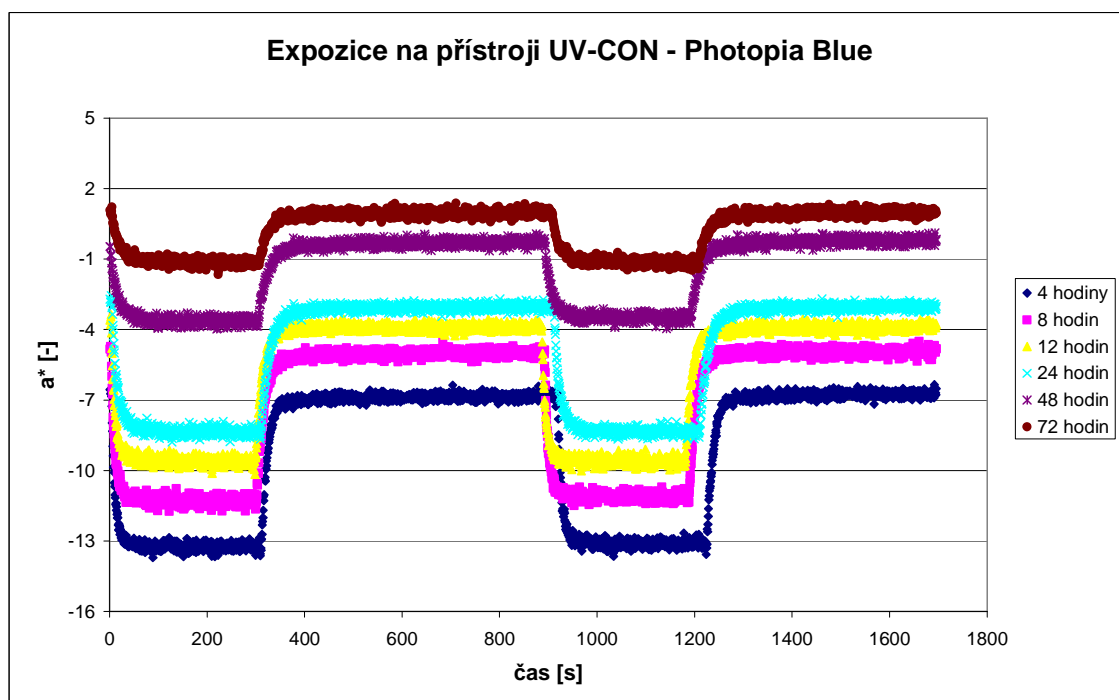


Obr. 51. Graf hodnot pro chromatickou osu b^* po expozici na přístroji UV-CON pro pigment Photopia Purpur

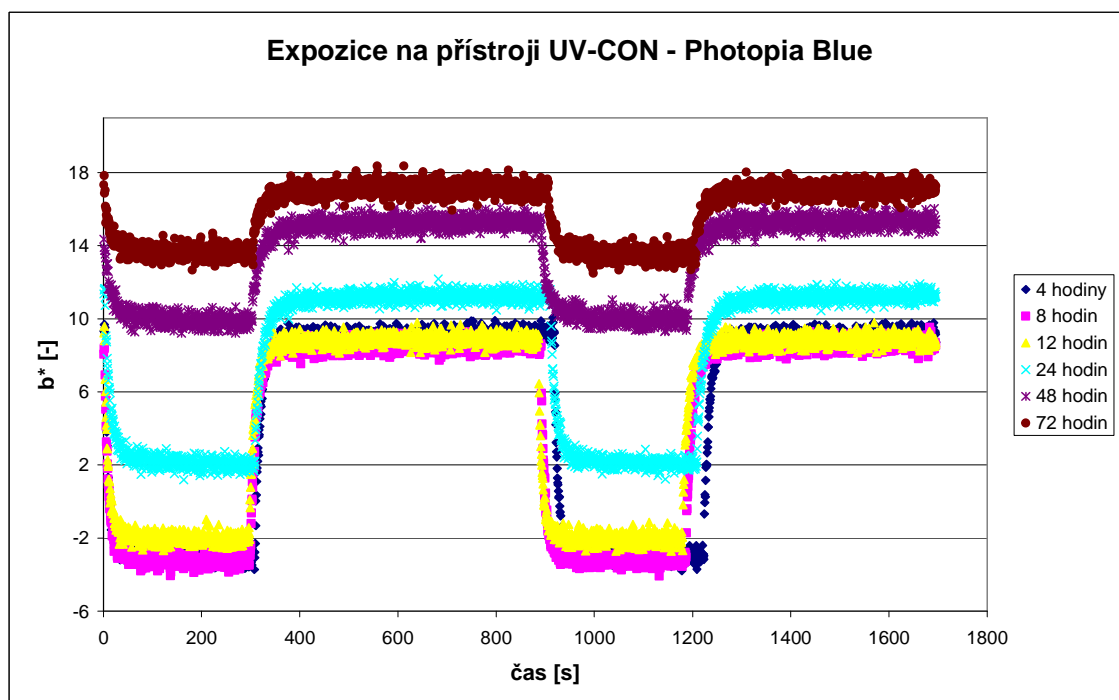
Vzorky s pigmentem Photopia Blue vykazují posuvy ve stejných směrech jako tomu bylo u vzorků s pigmentem Photopia Purpur. Tedy s přibývajícím dobou ozáření se snižuje hodnota jasu, na chromatických osách a^* a b^* dochází k posuvu ve směru červené a žluté barvy. Grafy pro jednotlivé průběhy parametrů jsou uvedeny na obrázcích 52, 53 a 54.



Obr. 52. Graf hodnot jasu po expozici na přístroji UV-CON pro pigment Photopia Blue



Obr. 53. Graf hodnot pro chromatickou osu a^* po expozici na přístroji UV-CON pro pigment Photopia Blue

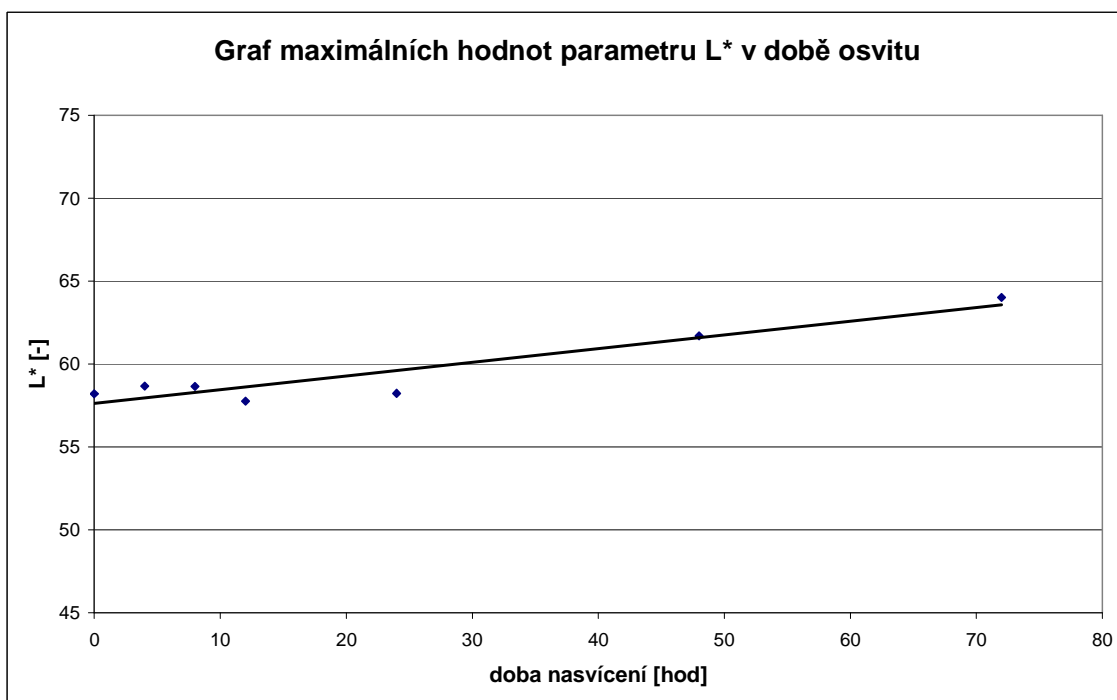


Obr. 54. Graf hodnot pro chromatickou osu b^* po expozici na přístroji UV-CON pro pigment Photopia Blue

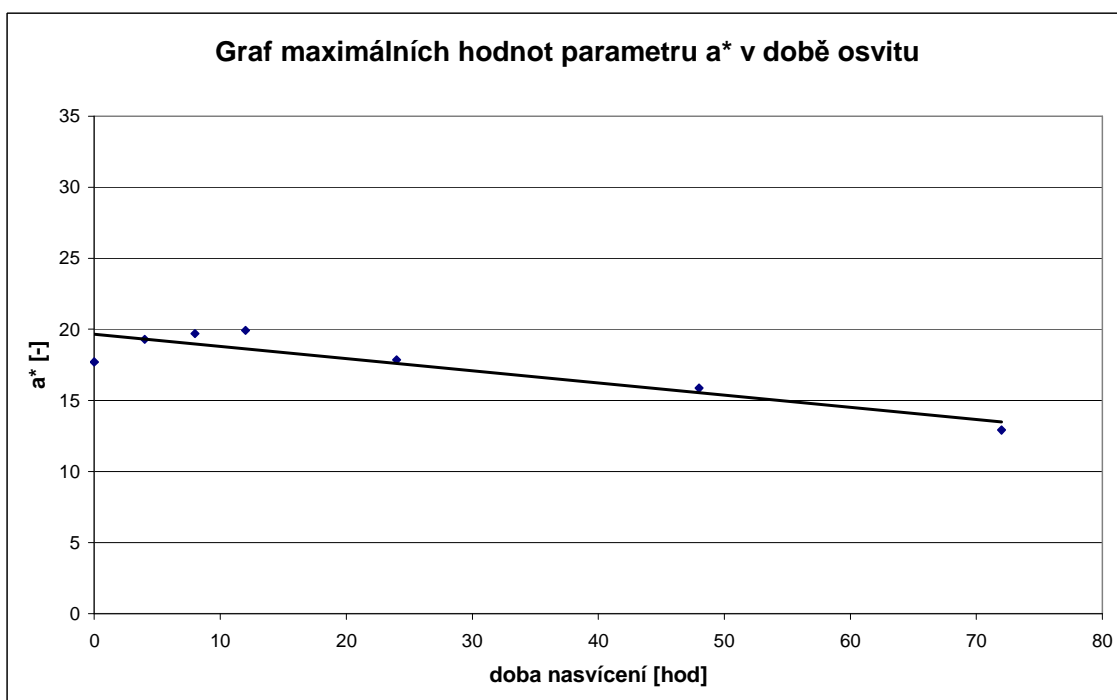
Z předchozích grafů lze vyčíst i posuvy maximálních hodnot v době expozice. Stejně tak jako v době reverze je pro všechny tři parametry výchozí stejný trend, lineární trend. Rozdílné jsou však směry, kterými se hodnoty maxim posouvají.

V případě vzorků s pigmentem Photopia Purpur hodnota jasu stoupá s přibývajícím dobou nasvícení na přístroji UV-CON (Obr. 55.). Zatímco na chromatické ose a^* směřují hodnoty do oblasti záporných hodnot, čili posuv směrem k zelené barvě (Obr. 56.). Chromatická osa b^* v závislosti na době nasvícení ukazuje posuv směrem ke žluté barvě (Obr. 57.).

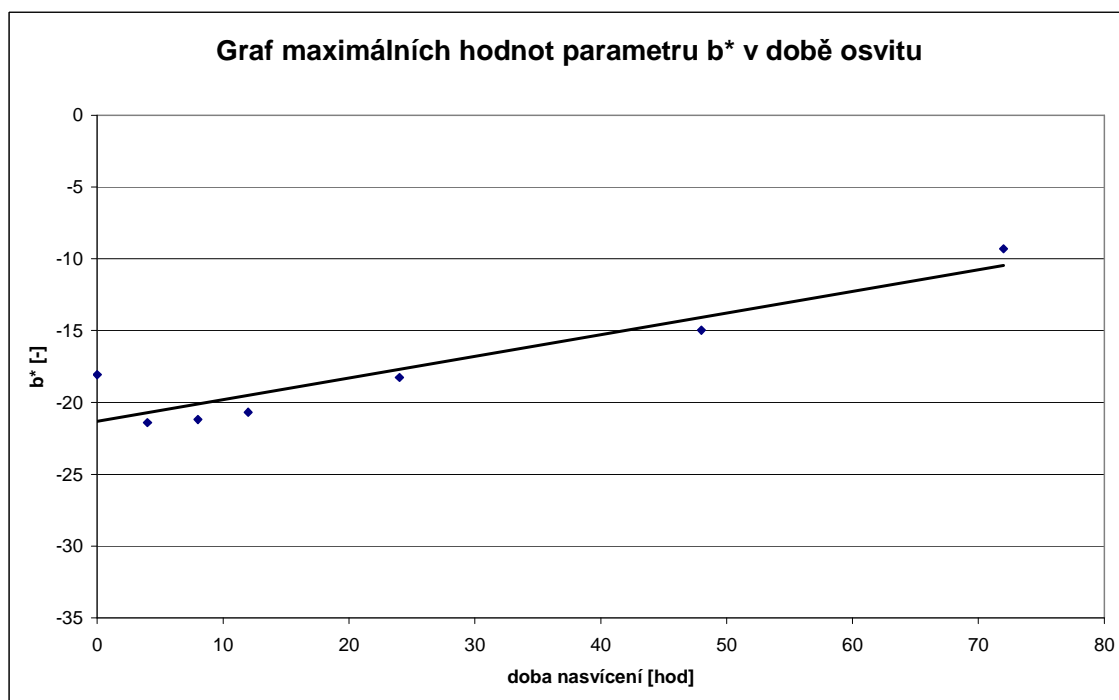
Pro lepší ilustraci jednotlivých posuvů jsou uvedeny grafy maximálních hodnot v době expozice.



Obr. 55. Graf maximálních hodnot jasu při expozici pro pigment Photopia Purpur

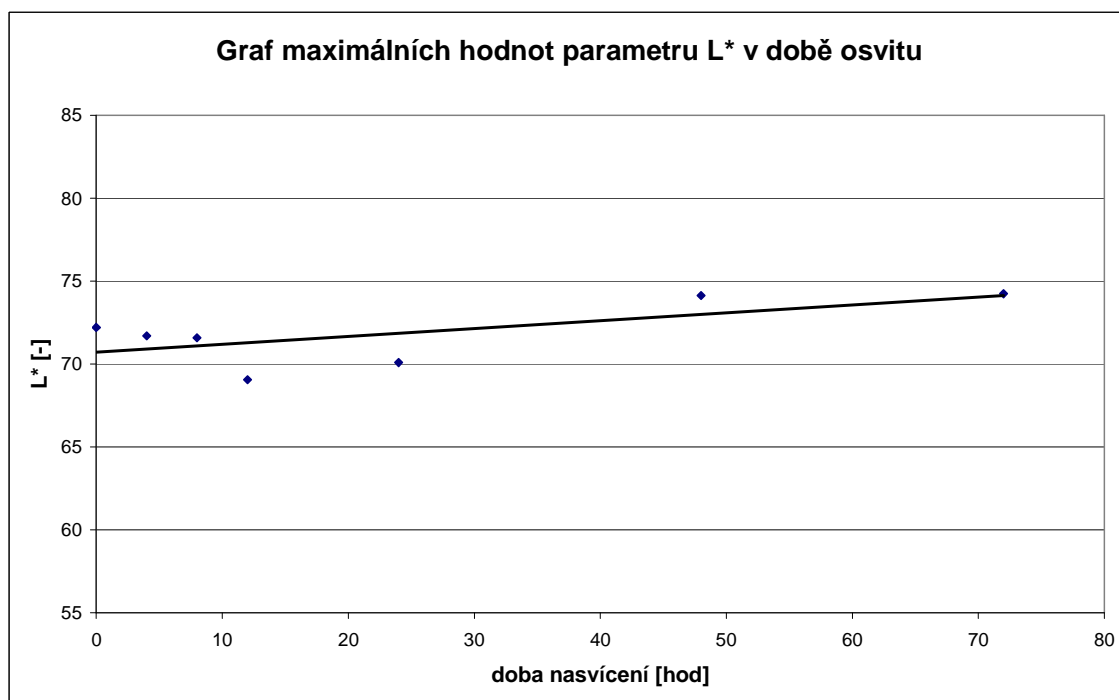


Obr. 56. Graf maximálních hodnot pro chromatickou osu a^* při expozici pro pigment Photopia Purpur

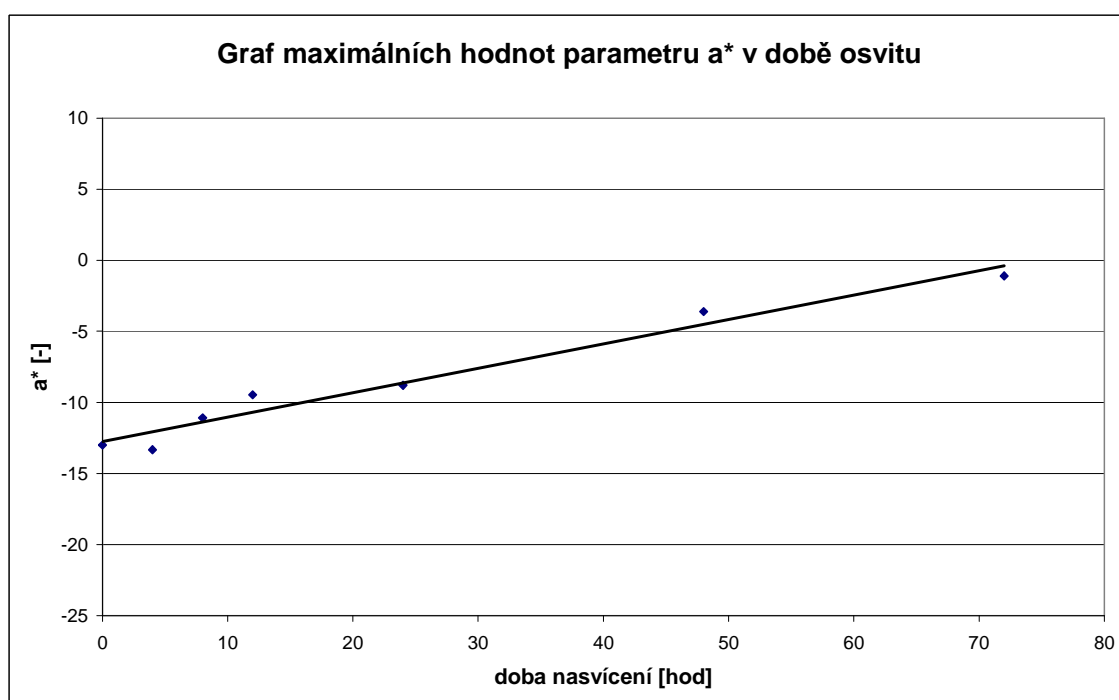


Obr. 57. Graf maximálních hodnot pro chromatickou osu b^* při expozici pro pigment Photopia Purpur

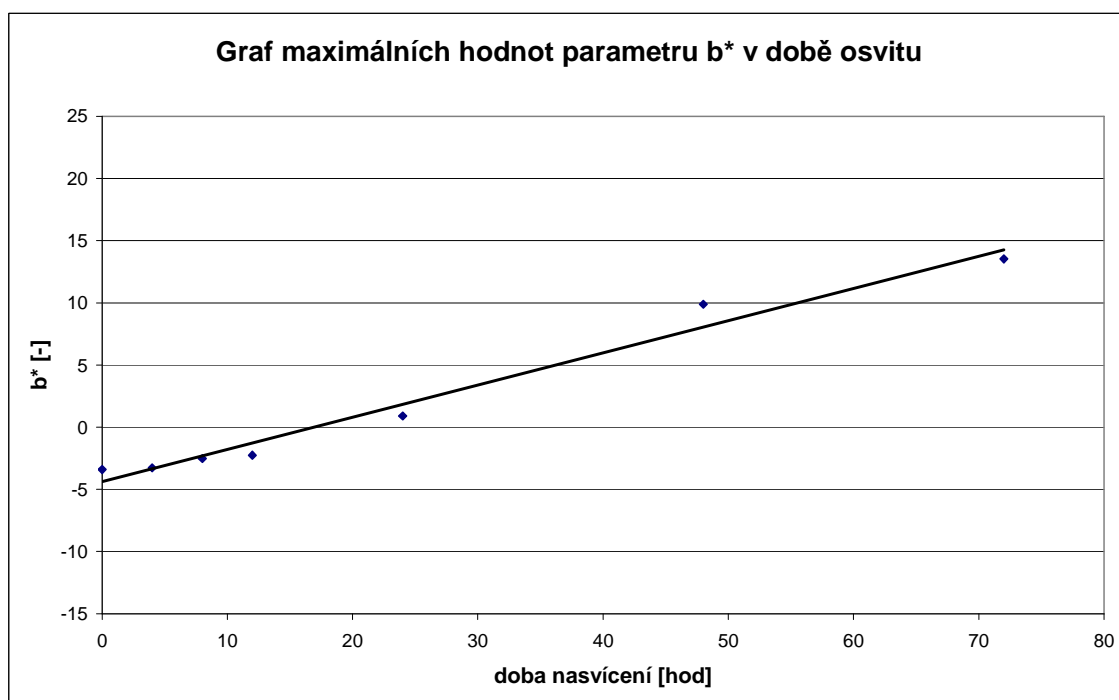
Jak již bylo řečeno, posuvy na osách pro kolorimetrické parametry L^* , a^* a b^* vykazují lineární trend lišící se v době expozice a v době reverze. Tento fakt potvrzují i následující grafy, kde jsou znázorněny maximální hodnoty v době expozice pro vzorky s pigmentem Photopia Blue (Obr. 58.), (Obr. 59.), (Obr. 60.). Při srovnání reakcí obou typů pigmentů lze říci, že vzorky s pigmentem Photopia Blue reagují mnohem citlivěji na změnu a tedy dochází k větším posuvům.



Obr. 58. Graf maximálních hodnot jasu při expozici pro pigment Photopia Blue



Obr. 59. Graf maximálních hodnot pro chromatickou osu a^* při expozici pro pigment Photopia Blue

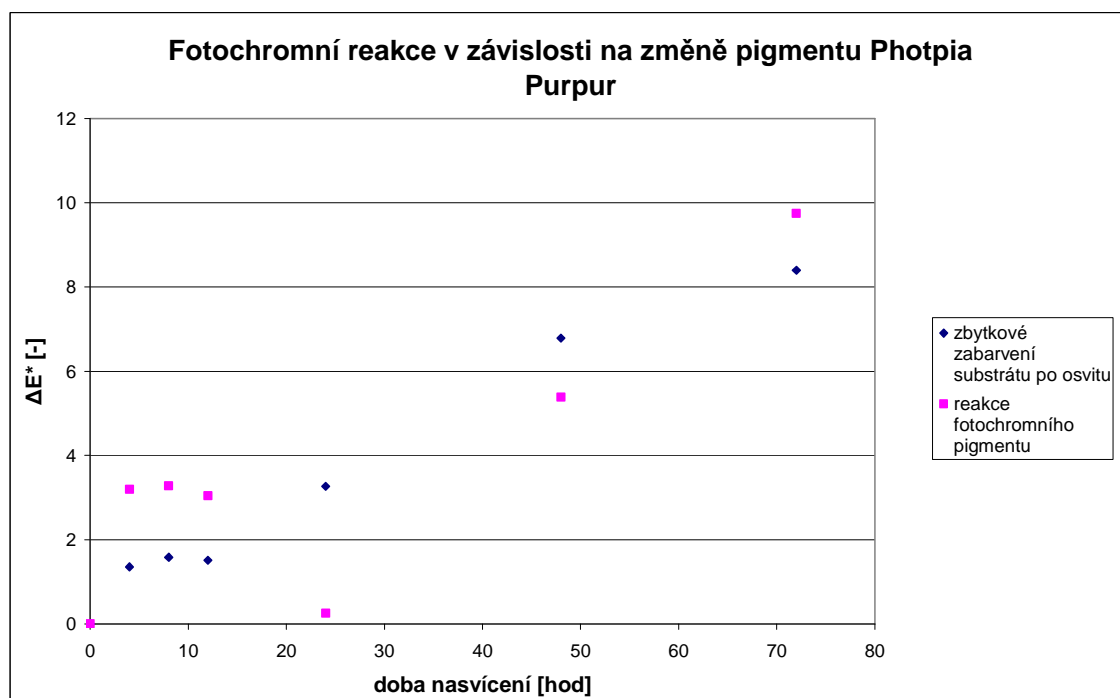


Obr. 60. Graf maximálních hodnot pro chromatickou osu b^* při expozici pro pigment Photopia Blue

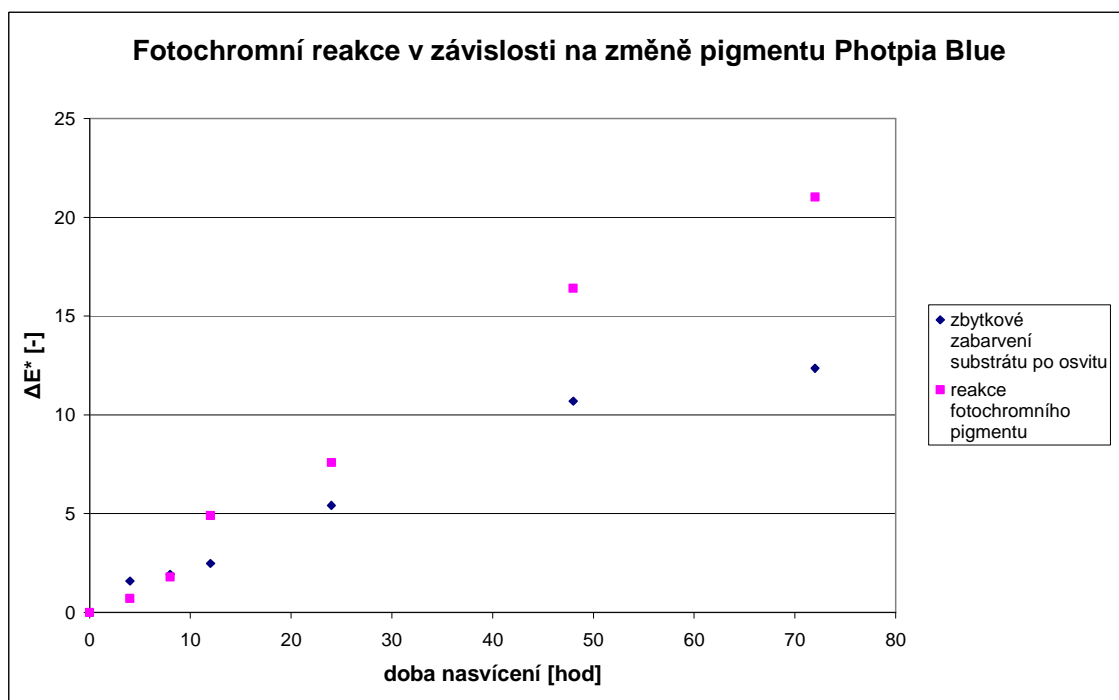
6.4.2. Vnímání barevné difference v prostoru

Vzorky, které prošly nasvícením na přístroji UV-CON byly dále sledovány pro úbytek polymeru barevného pigmentu. Velikost změny lze určit pomocí barevné odchylky. Na měřicím zařízení Datacolor byly stanoveny souřadnice L^* , a^* a b^* pro představu, kde se nachází barva v prostoru. Dále byly spočítány dílčí barevné odchylky jednotlivých parametrů dosazením do rovnic (22), (23) a (24). Jako předloha pro srovnání byl brán vzorek neporušený UV zářením. Totální barevná difference byla stanovena podle rovnice (28) pro každý materiál. V závislosti na změně barevnosti vzorku, dochází k posuvu maximálních hodnot v době nasvícení. Tyto posuvy lze vyjádřit také pomocí barevné odchylky. Dílčí barevné odchylky byly spočteny opět dosazením do rovnic (22), (23) a (24). Dosazeny byly maximální hodnoty v době expozice a porovnány s maximální hodnotou v době expozice u vzorku neporušeného UV zářením. Podle rovnice (28) je vyjádřena celková barevná odchylka pro každý materiál s různou mírou degradovaného pigmentu.

Výsledné celkové barevné odchylky jsou vyneseny v grafech (Obr. 61.) a (Obr. 62.). Graf představuje zbytkové zabarvení pigmentu po osvětlení a fotochromní reakci v závislosti na této změně pigmentu. Na ose x je vynesena doba, po kterou byl vzorek vystaven osvětlení přístrojem UV-CON. Hodnoty na ose y představují velikost změny vyjádřené pomocí absolutní barevné odchylky.



Obr. 61. Graf vyjadřující závislost fotochromní reakce na barevné změně pigmentu Photopia Purpur



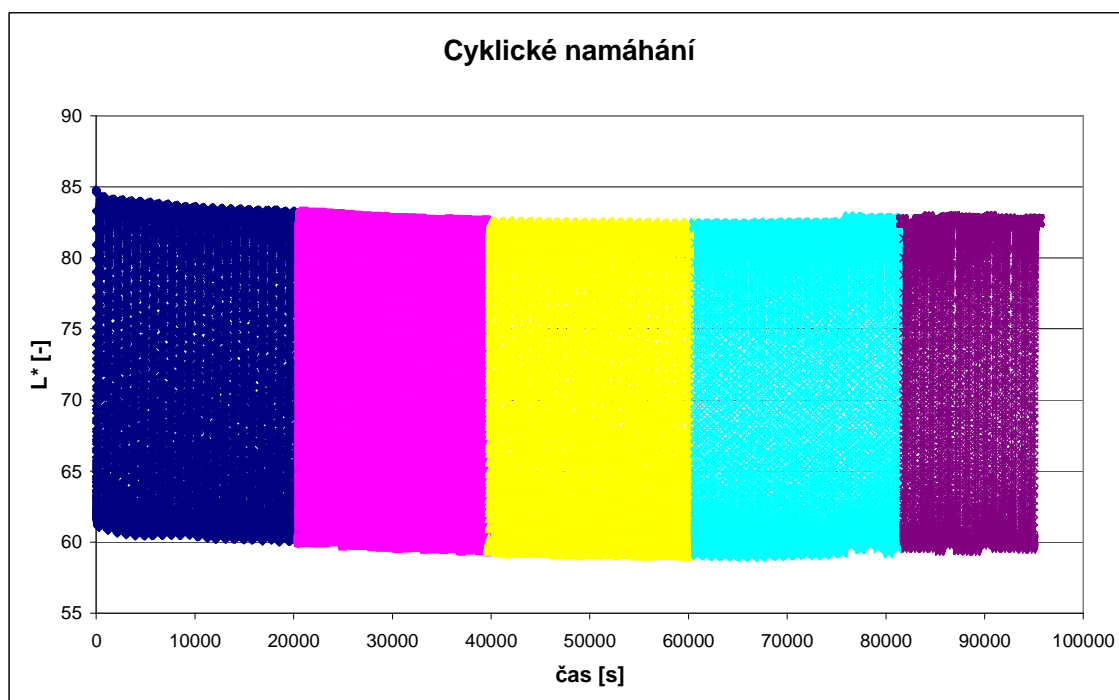
Obr. 62. Graf vyjadřující závislost fotochromní reakce na barevné změně pigmentu Photopia Blue

Grafy (Obr. 61.), (Obr. 62.) ilustrují zbytkové zabarvení pigmentu fotochromního barviva způsobenou fotodegradací pigmentu. Rozsah změny vzhledem k původnímu zabarvení je vyjádřen pomocí absolutní barevné difference. Bod s nulovými souřadnicemi byl považován za výchozí a od něho byly postupně stanoveny difference pro různě dlouhé doby nasvícení UV záření. Je patrné, že čím déle byl vzorek podroben osvětlení přístrojem UV-CON, tím většímu odchýlení od původní hodnoty došlo. Změní-li se výchozí hodnoty parametrů substrátu barviva v ustáleném stavu, musí se analogicky změnit i v době fotochromní reakce. Důkazem toho jsou velikosti odchylek označené v grafu jako reakce fotochromního pigmentu. Kopírují linii odchylek vyjadřující změnu zabarvení substrátu. V předchozí kapitole bylo zmíněno srovnání změn obou vzorků, kdy byl označen pigment Photopia Blue za více citlivý. Tento výsledek byl potvrzen i nyní a vyplývá z porovnání velikostí odchylek pro oba typy pigmentů.

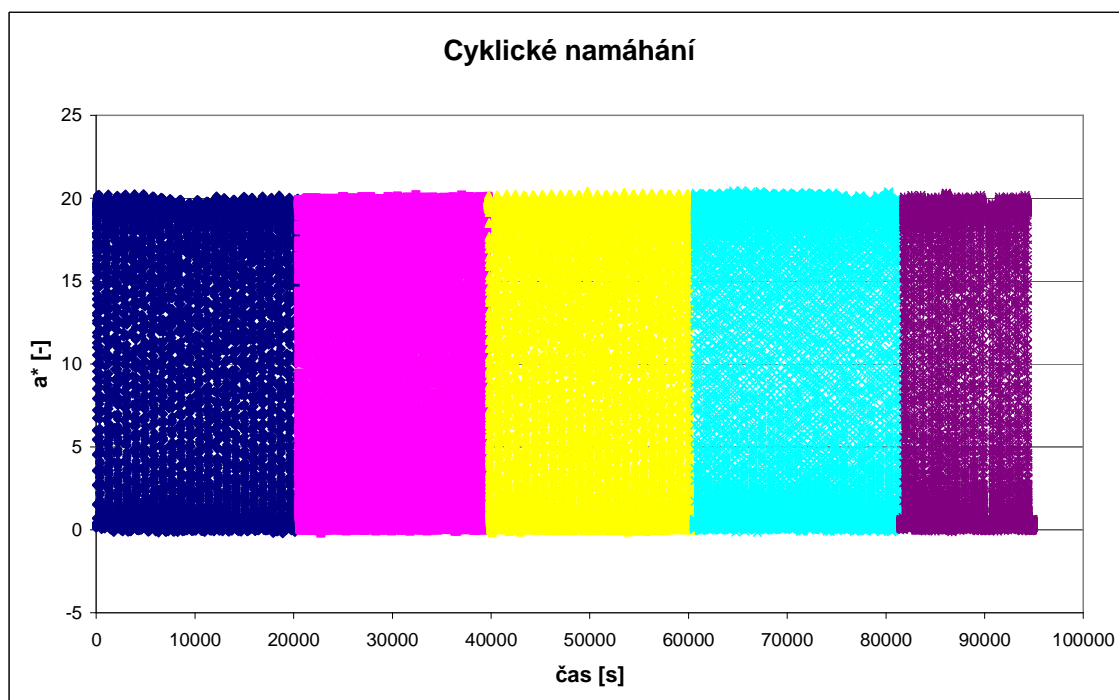
6.4.3. Cyklické namáhání vzorků s fotochromnými pigmenty

Cyklické namáhání vzorků probíhalo na přístroji Fotochromn 2, který byl popsán v kapitole 6.3. Jak již bylo dříve řečeno, jeden cyklus zahrnuje expozici po dobu 5 minut a relaxaci po dobu 10 minut. Při cyklickém namáhání bylo provedeno 104 cyklů u obou vzorků s fotochromnými pigmenty Photopia Pupur, Photopia Blue a byla udržována konstantní teplota okolí vzorku 22°C pomocí termostatu.

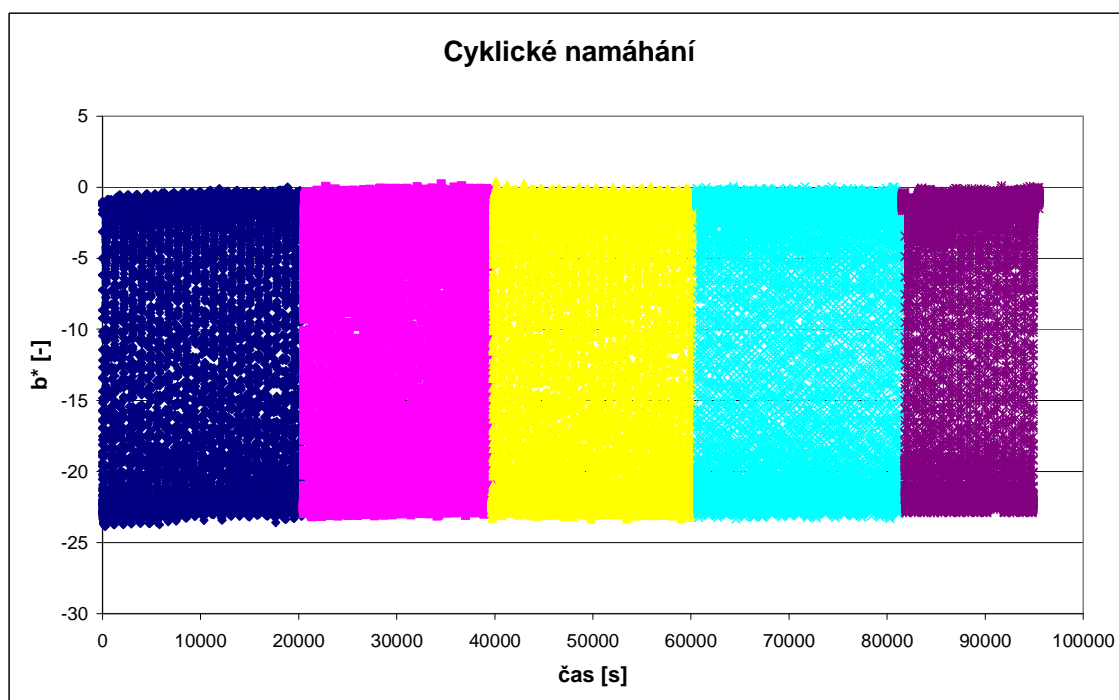
Průběhy cyklů pro jednotlivé parametry jsou uvedeny v následujících grafech. Obrázky 63, 64 a 65 ilustrují měření vzorků s fotochromným pigmentem Photopia Purpur.



Obr. 63. Graf cyklického namáhání vzorku s fotochromným pigmentem Photopia Purpur



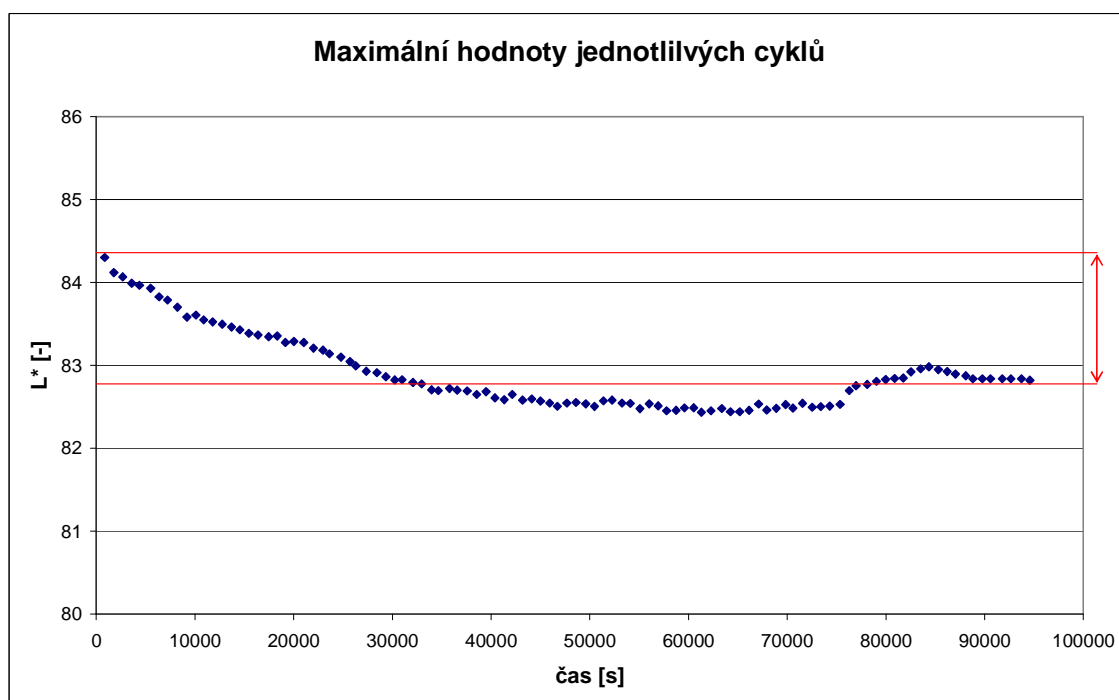
Obr. 64. Graf cyklického namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Purpur



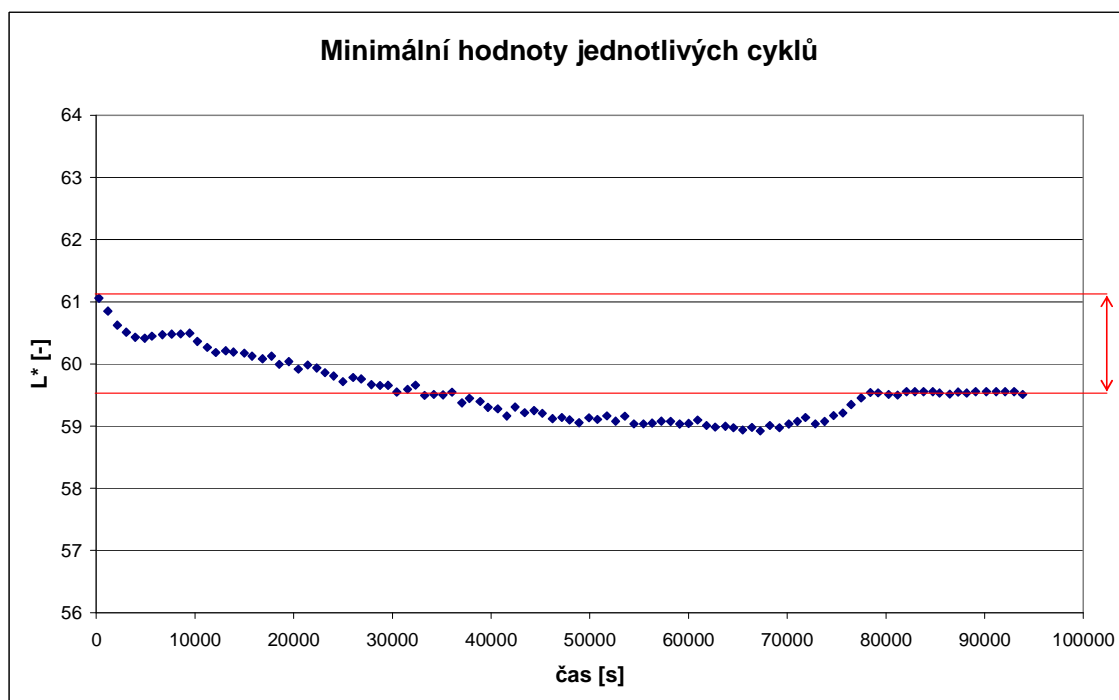
Obr. 65. Graf cyklického namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Purpur

V průběhu cyklického namáhání dochází ke změně maximálních a minimálních ustálených hodnot cyklů. Grafy s maximálními hodnotami v ustáleném stavu poukazují na míru degradace pigmentu barviva. Největší změnou prochází parametr L^* . S

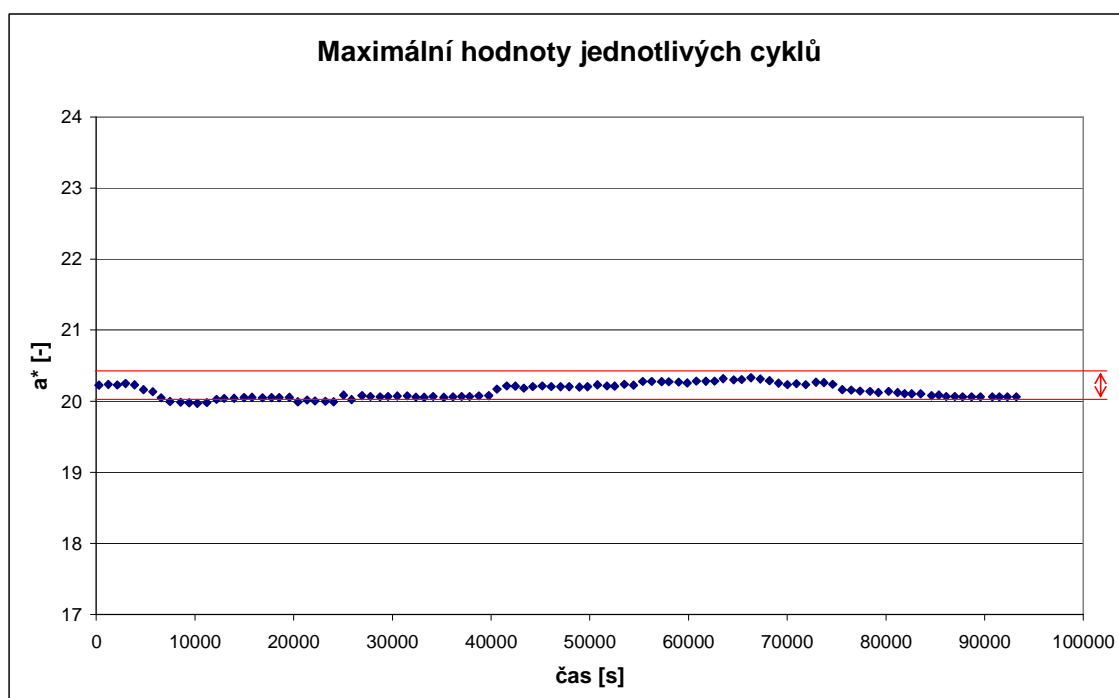
přibývajících cykly klesá hodnota světlosti barvy (Obr. 66.). Další dva parametry neprochází tak významnými změnami (Obr. 68.), (Obr. 70.). Minimální hodnoty jsou ovlivněny v důsledku degradace pigmentu a poukazují na maximální stav zabarvení v době expozice (Obr. 67.), (Obr. 69.), (Obr. 71.).



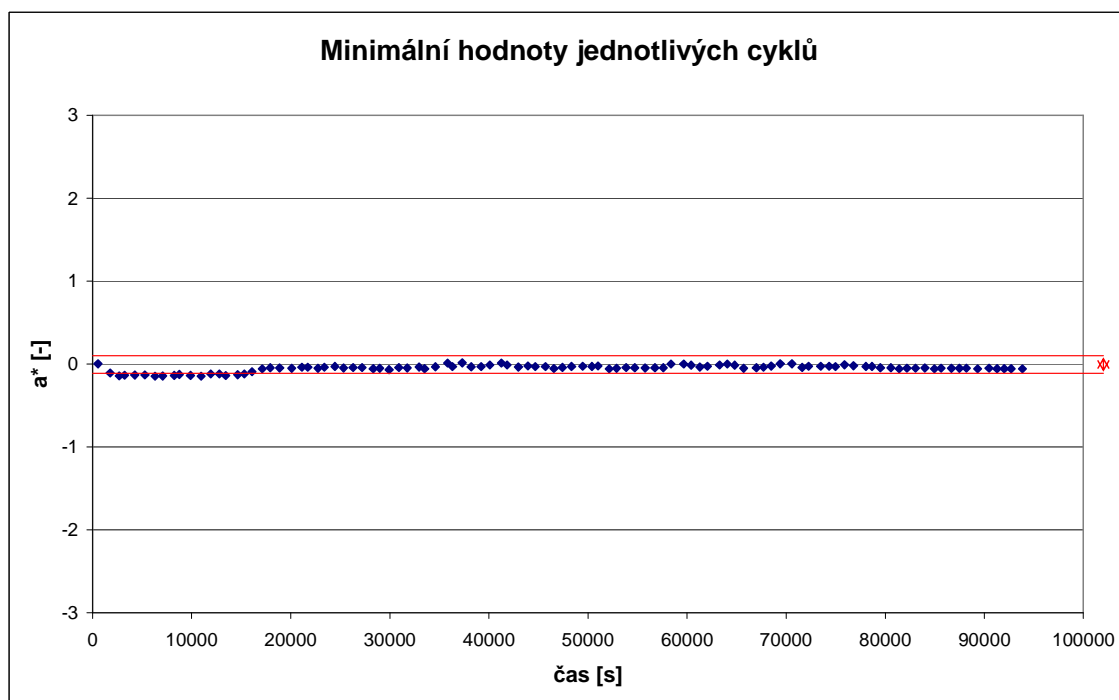
Obr. 66. Graf maximálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Purpur



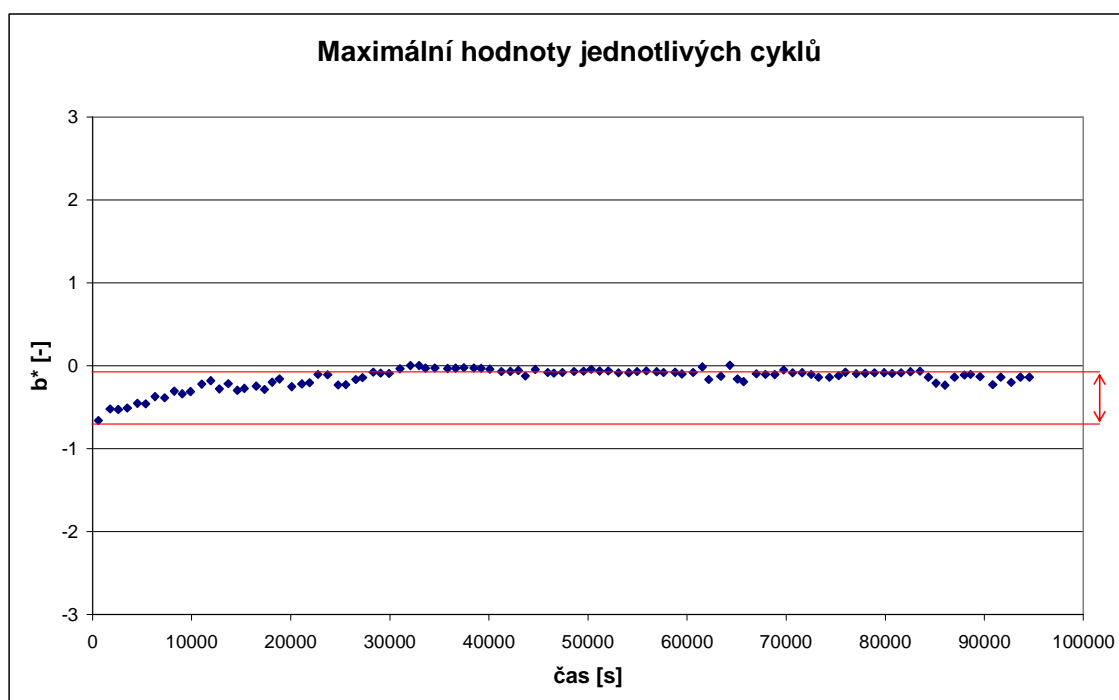
Obr. 67. Graf minimálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Purpur



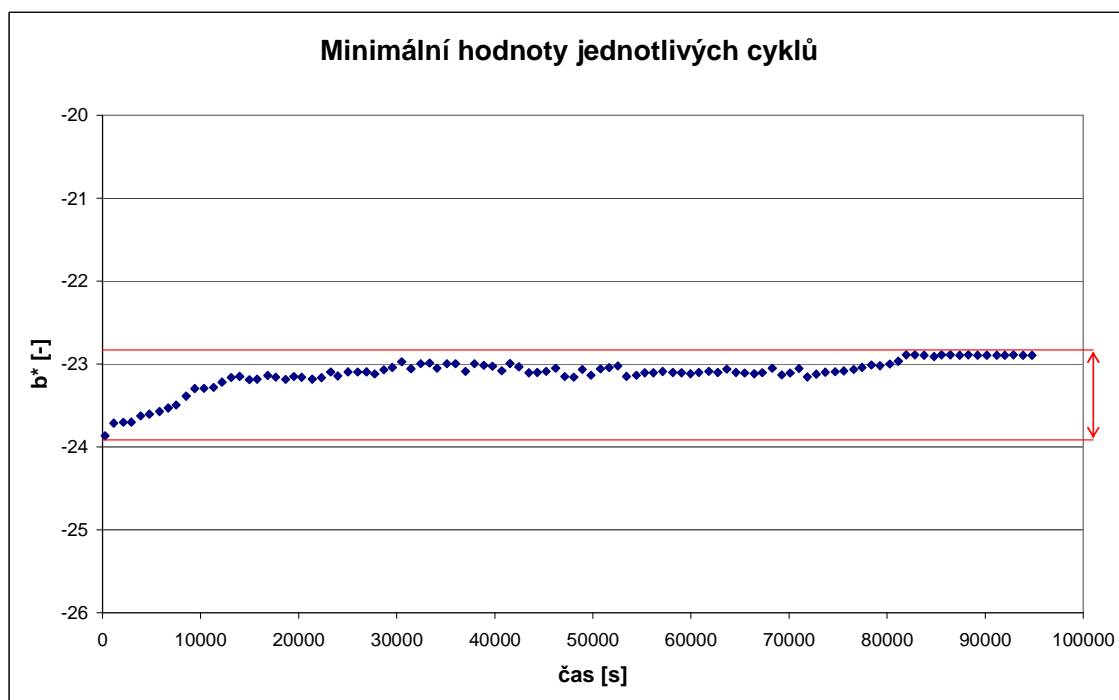
Obr. 68. Graf maximálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Purpur



Obr. 69. Graf minimálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Purpur

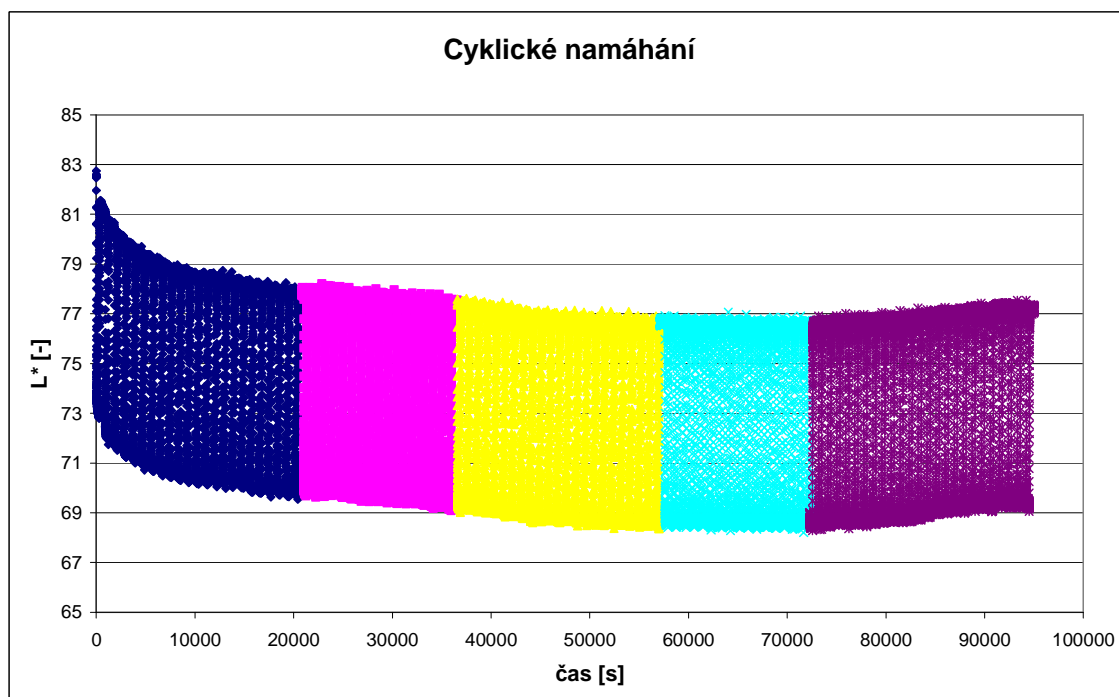


Obr. 70. Graf maximálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Purpur

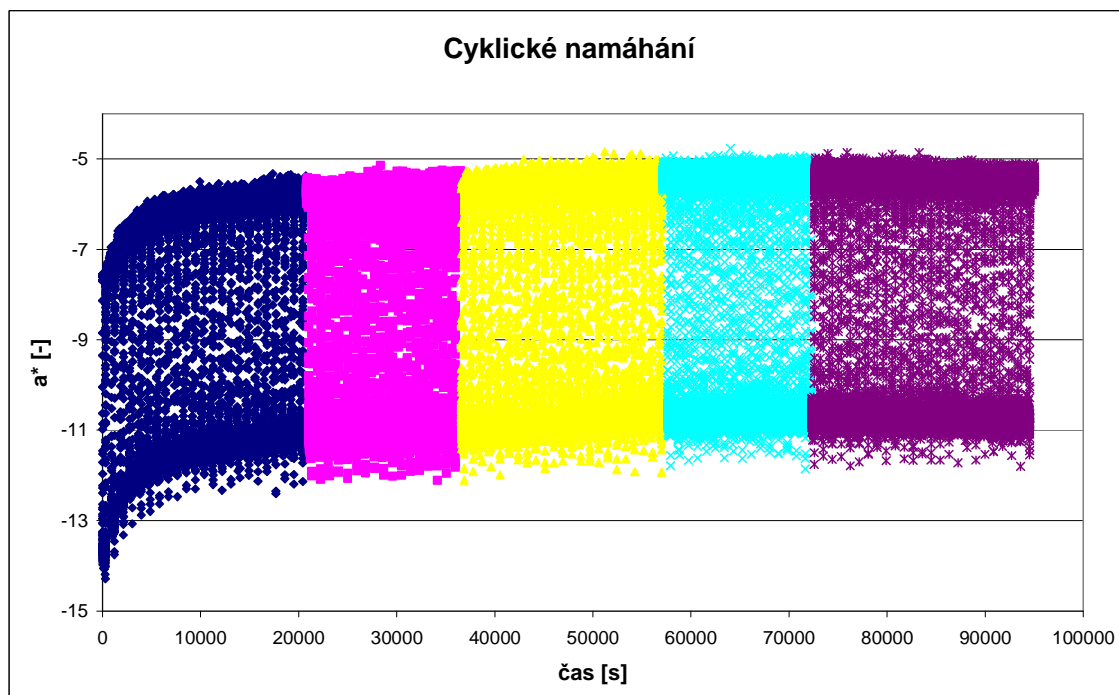


Obr. 71. Graf minimálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Purpur

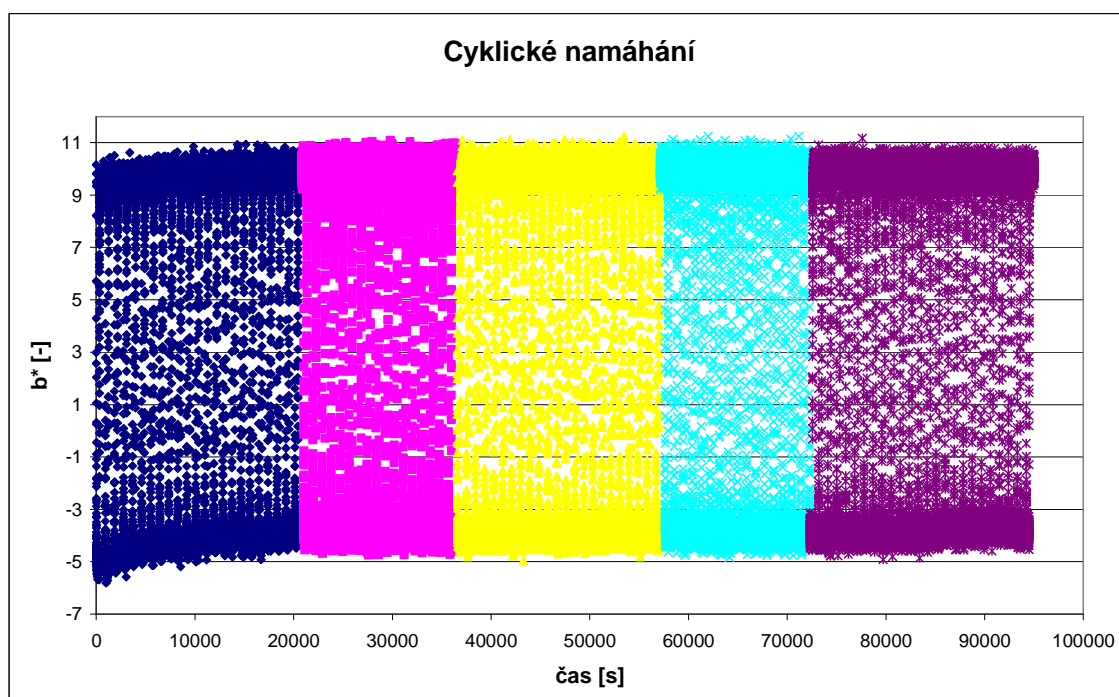
Následující grafy ilustrují průběh cyklického namáhání vzorku s pigmentem Photopia Blue (Obr. 72.), (Obr. 73.) a (Obr. 74.).



Obr. 72. Graf cyklického namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Blue

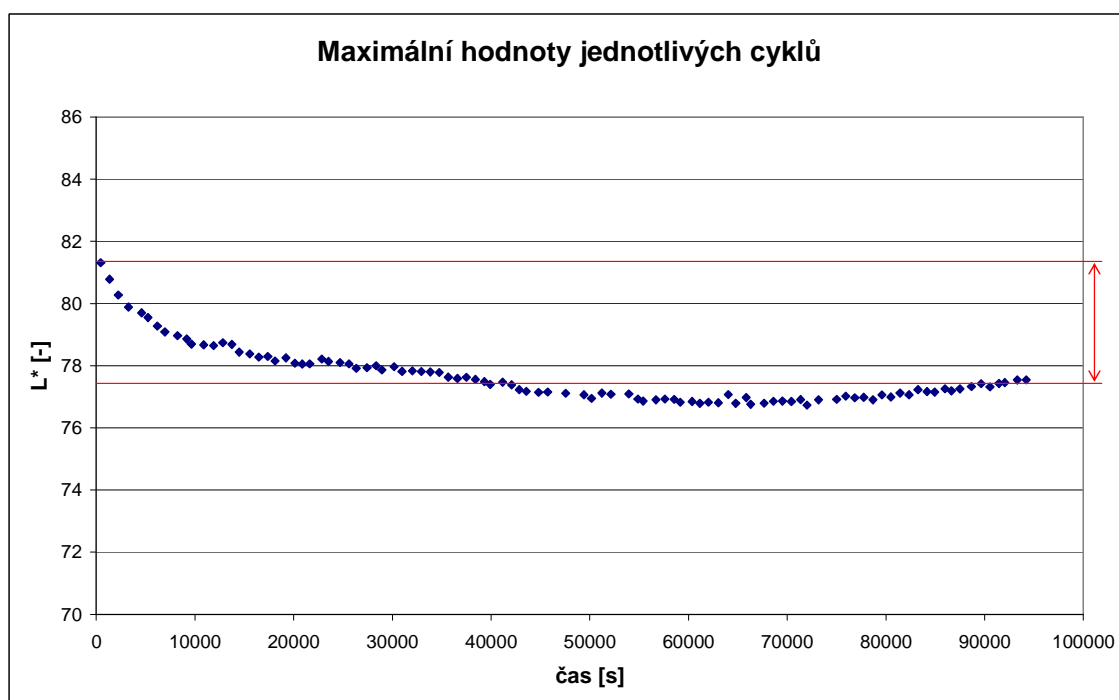


Obr. 73. Graf cyklického namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Blue

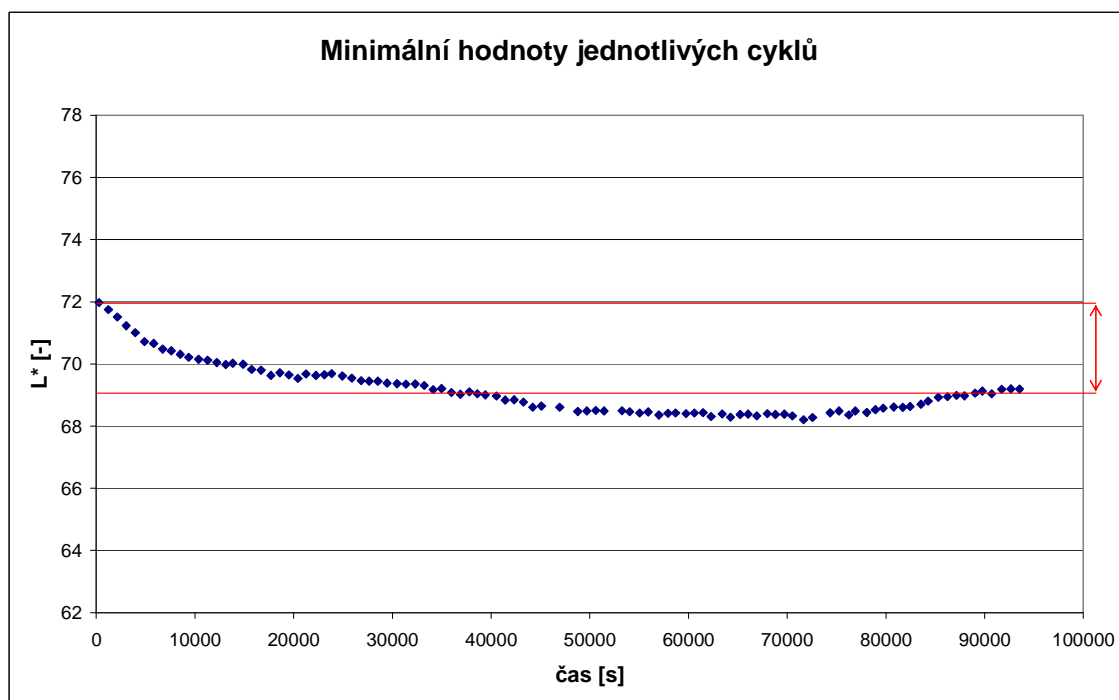


Obr. 74. Graf cyklického namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Blue

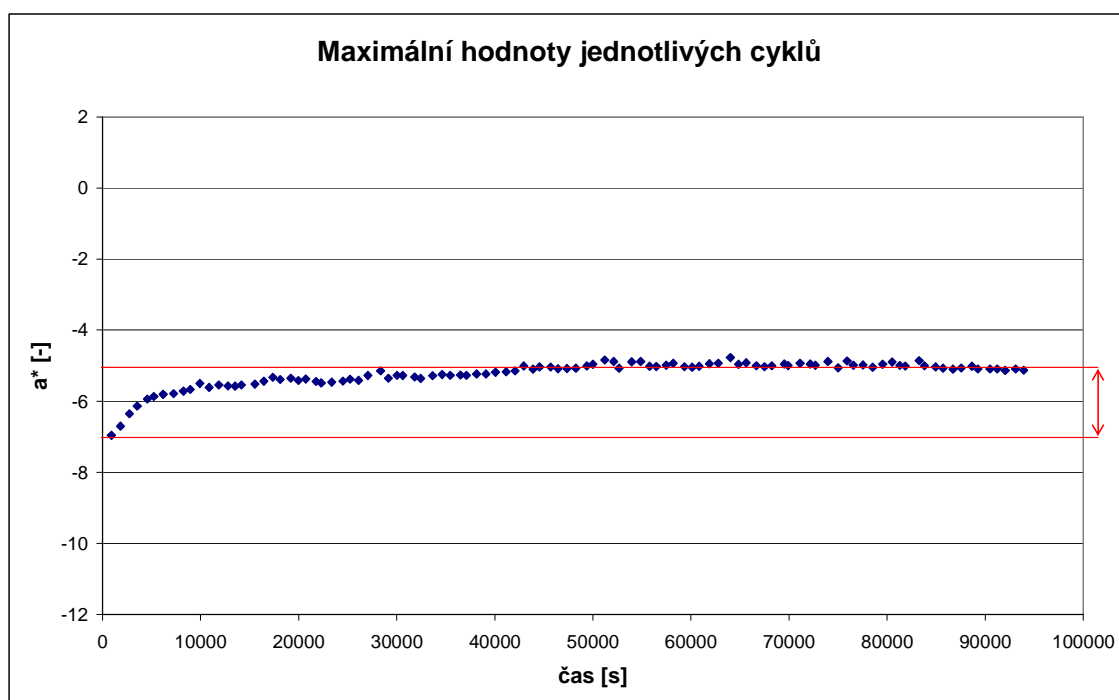
Dále jsou uvedeny grafy s maximálními a minimálními ustálenými hodnotami cyklů pro pigment Photopia Blue. Pro parametr L^* platí stejné tvrzení jako u pigmentu Photopia Purpur, že s přibývajícím dobou namáhání dochází k poklesu jasu (Obr. 75.), (Obr. 76.). Změna tohoto parametru má opět největší význam. Na chromatické ose a^* dochází také k posuvu ve srovnání s pigmentem Photopia Purpur (Obr. 77.), (Obr. 78.). Zatímco na chromatické ose b^* nedochází k tak zřetelným posuvům (Obr. 79.), (Obr. 80.).



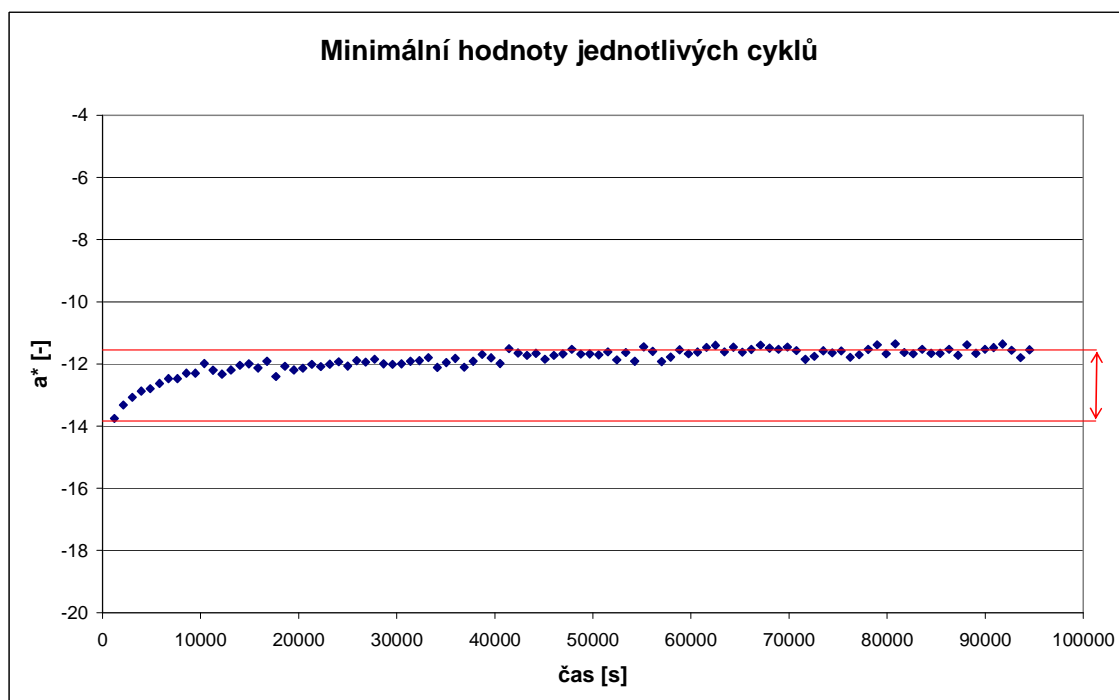
Obr. 75. Graf maximálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Blue



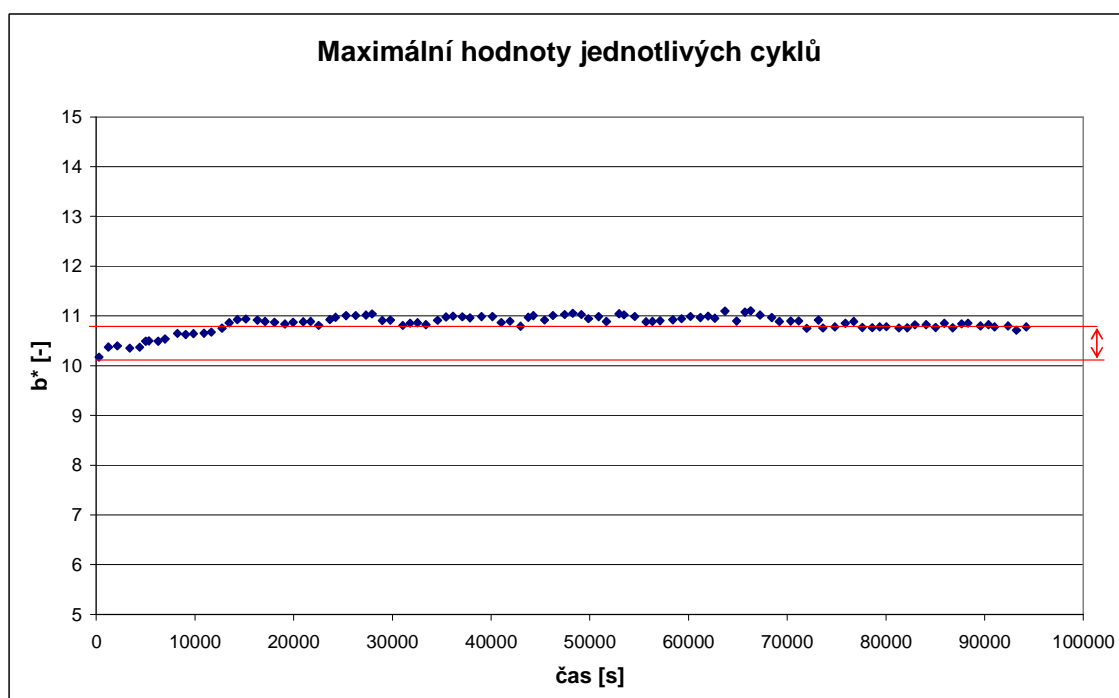
Obr. 76. Graf minimálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Blue



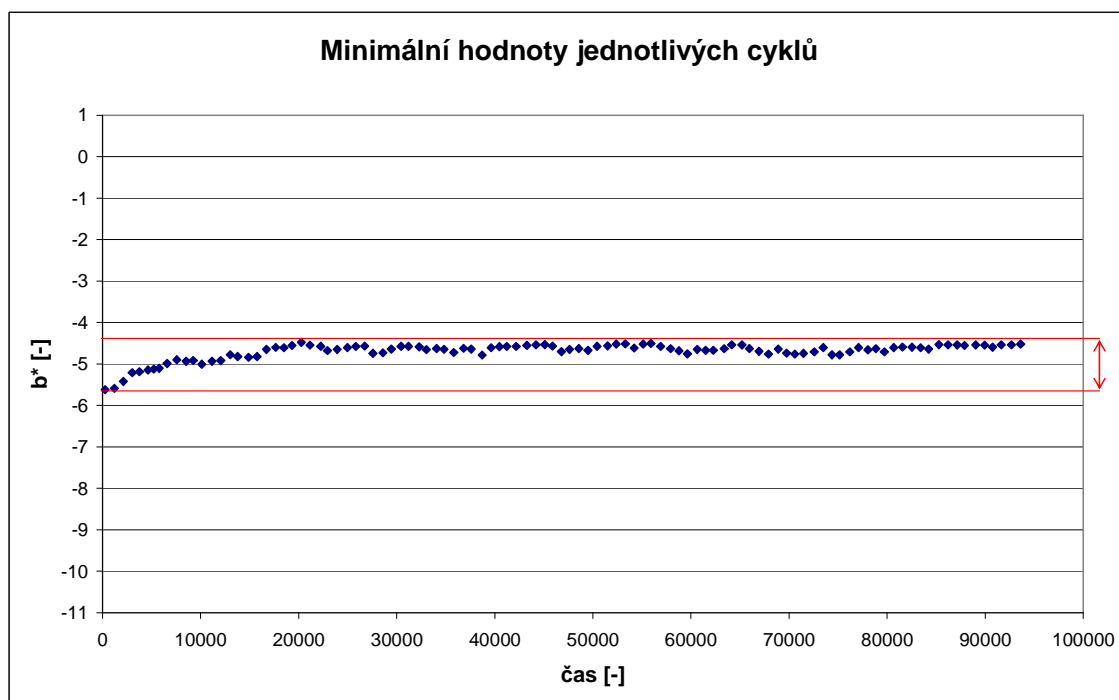
Obr. 77. Graf maximálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Blue



Obr. 78. Graf minimálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Blue

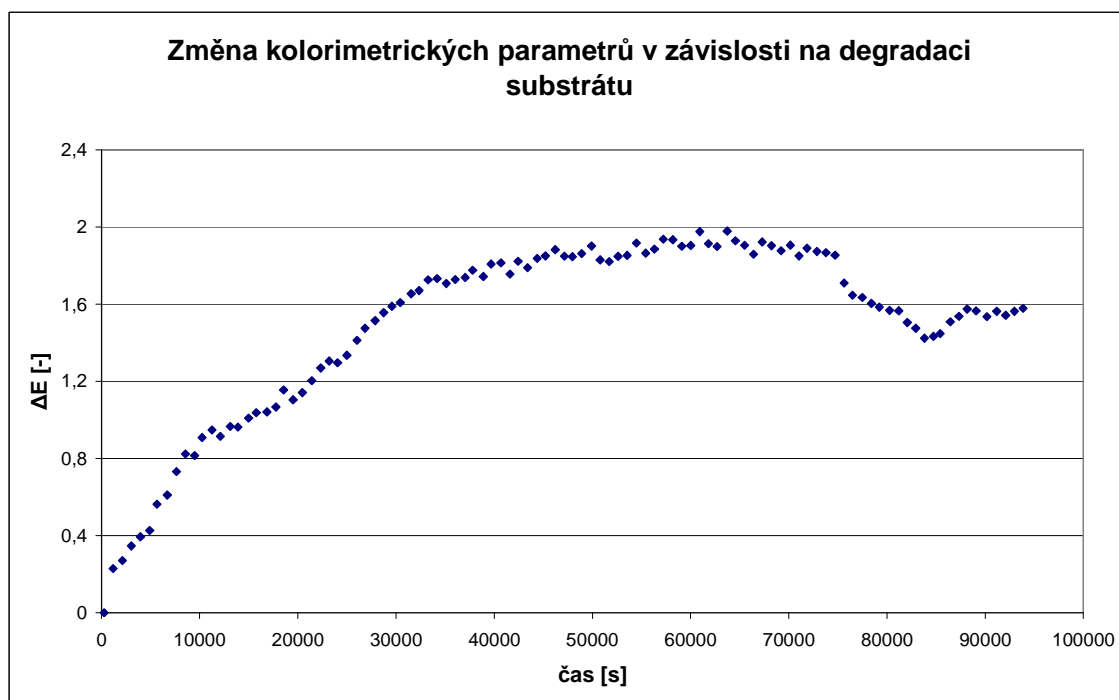


Obr. 79. Graf maximálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Blue

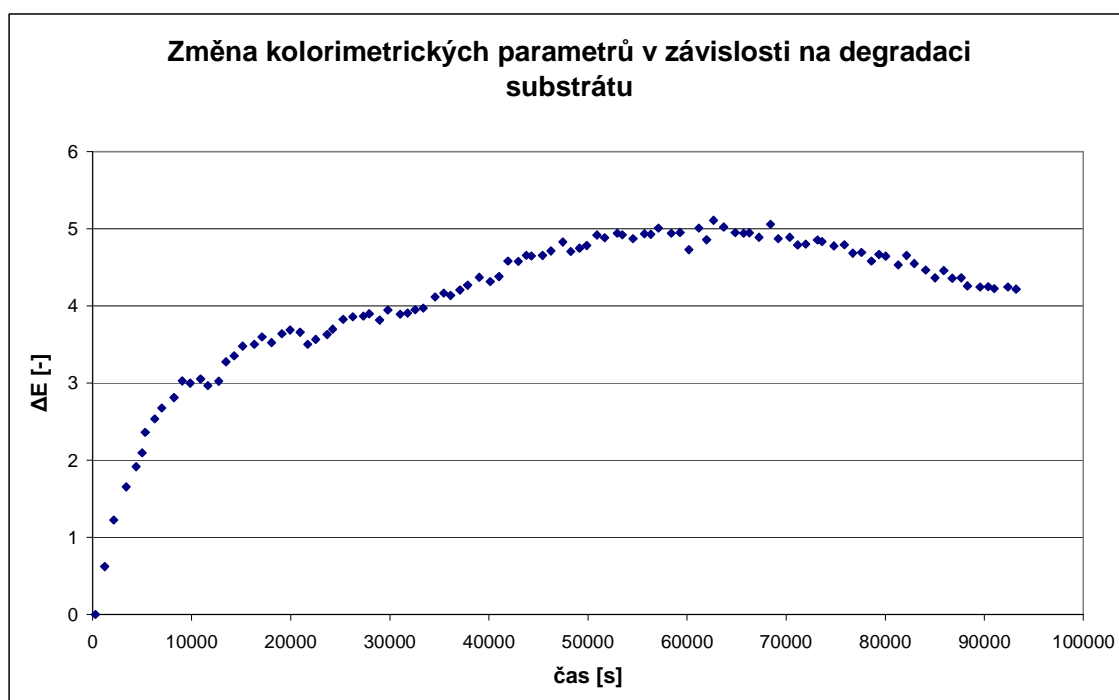


Obr. 80. Graf maximálních hodnot při cyklickém namáhání vzorku s fotochromním pigmentem Photopia Blue

V důsledku cyklického namáhání dochází k degradaci pigmentu barviva a tím je ovlivněn i další průběh fotochromních reakcí. V předešlých grafech zobrazujících maximální a minimální hodnoty v jednotlivých cyklech jsou ilustrovány změny pro každý parametr zvlášť. Velikosti změn jsou okótovány. Tuto skutečnost lze uvést i pomocí absolutní barevné odchylky, kdy jsou zahrnuta odchýlení všech tří kolorimetrických parametrů. Grafy vyjadřující změnu ustálených hodnot parametrů L^* , a^* a b^* při cyklickém namáhání jsou uvedeny na obrázcích 81. a 82. Míru degradace pigmentu je možné pro porovnání vyjádřit i číselnou hodnotou a to jako procentuální pokles cyklů. Je brán rozdíl počáteční a koncové hodnoty, kdy dochází k ustalování, vzhledem k výchozí hodnotě. Jak již bylo řečeno, největší změnou prochází parametr L^* , proto byl pokles vyjádřen pouze pro tento parametr. Při cyklickém namáhání vzorku s pigmentem Photopia Purpur došlo k poklesu o 1,76 %, u vzorku s pigmentem Photopia Blue je velikost poklesu 4,63 %, tedy 2,5 krát větší. Pigment Photopia Purpur je tedy stabilnější.



Obr. 81. Graf průběhu změn ustálených hodnot při cyklickém namáhání pro pigment Photopie Purpur



Obr. 82. Graf průběhu změn ustálených hodnot při cyklickém namáhání pro pigment Photopie Blue

6.5. Ověření vhodnosti fotochromných textilií jako senzorického systému

V současné době se stále více monitoruje stav okolí vzhledem ke škodlivým látkám, tedy i škodlivému záření. Dochází k neustálému zdokonalování ochranných pomůcek a oděvů, k rozvoji systémů snímajících množství škodlivin. Je důležité, aby senzor monitoroval co největší plochu. Na lidském těle je ideální představou senzoru sama textilie pokrývající tělo.

Textilními senzory jsou označovány indikátory vnějšího podnětu. V případě této práce se jedná o indikaci barevné změny důsledkem světelného záření. Barevná změna textilie je způsobena fotochromní reakcí příslušných pigmentů. Pro ověření vhodnosti byly vybrány pigmenty Photopia Purpur a Photopia Blue. Vzorky s aplikovaným pigmentem byly sledovány a porovnávány v několika situacích.

U obou pigmentů byla prokázána citlivost fotochromní reakce na změnu okolní teploty. Se změnou teploty docházelo k poklesu nebo vzestupu hodnot v ustálených stavech. Proto byly všechny následující zkoušky provedeny při stabilní teplotě 22° C. Dále byla prokázána reprodukovatelnost měření. Bylo provedeno měření za stejných podmínek na deseti různých místech. Pigment Photopia Blue reagoval s mnohem větší variabilitou oproti pigmentu Photopia Purpur. Největší pozornost byla věnována prověření světlostálosti těchto pigmentů. Vzorky byly namáhány dvěma způsoby, a to zatížením na přístroji UV-CON Accelerated Weathering Tester a cyklickým namáháním. Zatěžováním docházelo k postupné degradaci pigmentu, což se při fotochromní reakci projevilo nejvíce změnou světlosti. Při cyklickém namáhání došlo u pigmentu Photopia Blue k 2,5 krát většímu poklesu cyklů než u Photopia Purpur.

Všechny zkoušky byly vyhodnoceny pomocí kolorimetrických parametrů L^* , a^* a b^* v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$ a pomocí barevné odchylky ΔE^* . Pigment Photopia Purpur se podle těchto zkoušek projevil jako stabilnější. Prokázal menší variabilitu při měření, degradoval méně po zatížení přístrojem UV-CON i po cyklickém namáhání.

7. Diskuze

U dvou typů vyrobených vzorků s natisknutým fotochromním pigmentem Photopia Purpur a Photopia Blue byla sledována světlostálost. Nejprve byly prověřeny veličiny mající vliv na fotochromní reakci. Bylo prokázáno, že se změnou teploty dochází ke změně hodnot, kde se reakce ustaluje. Experiment byl proveden v rozmezí teplot 18 – 26° C. U obou typů pigmentu se tato změna projevovala přibližně stejnou velikostí rozptylu hodnot.

Práce byla dále doplněna o vyhodnocení reprodukovatelnosti měření. Při stabilní teplotě 22° C bylo provedeno deset měření za stejných podmínek, pouze s různým místem probíhající reakce. Tím byla také potvrzena egalita potisku, a proto bylo možné provádět další měření na jakémkoliv místě vzorku. Tato data byla statisticky zpracována. Z výsledků statistiky vyplývá, že vzorek s pigmentem Photopia Blue má mnohem větší rozptyl měření, tedy je méně stabilní.

Jak bylo tedy prokázáno, teplota má velký vliv na reakci fotochromního pigmentu a měření lze provádět na jakémkoli místě vzorku. Stálost fotochromní odezvy byla zjišťována po namáhání přístrojem UV-CON Accelerated Weathering Tester a po cyklickém namáhání na spektrofotometru Fotochrom 2. Po osvitu UV zářivkou na UV-CONu bylo možné zaznamenat barevnou změnu a vyblednutí pigmentu. Lze říci, že s každou přibývajícím hodinou expozice byla barevná změna fotochromních pigmentů více znatelná. Přesto však i po 72 hodinovém osvitu UV zářivkou bylo možné provést fotochromní reakci. Změna (vyblednutí) pigmentu měla za následek změnu hodnot v době ustálení při fotochromní reakci. Míra degradace pigmentu byla vyhodnocena pomocí kolorimetrických parametrů L^* , a^* a b^* . K největším změnám došlo u světlosti. Pigment Photopia Blue měl tendenci degradovat rychleji než Photopia Purpur.

Dalším typem namáhání bylo cyklické namáhání. Hlavním úkolem bylo posoudit, zda je možné využít pigmenty s fotochromní odezvou i po větším množství proběhlých cyklů. Bylo provedeno 104 cyklů a poté vyhodnocena stálost. U obou typů vzorků došlo k poklesu a to u Photopia Purpur o 1,76 % a Photopia Blue 4,63 %. Znovu byla tedy prokázána větší stálost pigmentu Photopia Purpur. V případě cyklického namáhání lze uvažovat fakt, že degradace pigmentu by mohla být ovlivněna také nedostatečnou relaxací. Ve chvíli, kdy se pigment nestihne vrátit do absolutního stavu před osvitem, dochází ke změně zabarvení pigmentu.

Pro oba typy namáhání byly stanoveny i hodnoty barevné odchylky. S dobou expozice UV zářivkou i s přibývajícím dobou cyklického zatěžování došlo k postupnému zvyšování barevné odchylky. Pigment Photopia Purpur po osvětlení UV zářivkou dosáhl barevné odchylky velikosti 9,74 a pigment Photopia Blue velikosti 21,01. Po cyklickém namáhání byla velikost odchylek výrazně menší. U pigmentu Photopia Purpur 1,56 a u pigmentu Photopia Blue 4,21. Lidské oko je schopno rozlišit odchylku velikosti 0,4. Je tedy možné vnímat rozdíl zabarvení pigmentu po zatěžovacích zkouškách i vizuálně.

Všechny testy dokázaly, že oba pigmenty splňují požadavky na světlostálost, odolnost vůči UV záření, nestabilitu vzhledem ke změně okolní teploty a tedy mohou být využity jako fotochromní senzory. Větší stabilitu prokázal pigment Photopia Purpur.

8. Závěr

Cílem této práce byla studie světlostálosti fotochromních pigmentů Photopia Purpur a Photopia Blue a ověření vhodnosti využití těchto pigmentů jako senzorického systému. Vyhodnocení probíhalo pomocí kolorimetrických parametrů barevného prostoru CIE $L^*a^*b^*$.

Studie byla provedena na vzorcích z bavlněné tkaniny s nánosem fotochromních pigmentů. Do experimentu byla zahrnuta příprava vzorků, ověřování faktorů majících vliv na fotochromní reakci, samotné zkoušení stálosti kolorimetrických parametrů pigmentů a vyhodnocení výsledků.

Byla prokázána citlivost fotochromní reakce pigmentu na změnu okolní teploty. Zkouška proběhla v rozmezí teplot 18 – 26 °C. Se změnou teploty docházelo k rozdílnému zabarvení fotochromního pigmentu. Pro všechny další typy měření byla proto zvolena a udržována konstantní teplota 22 °C.

Dále byl sledován vliv na změnu měřeného místa. Bylo testováno 10 náhodných míst u každého vzorku a statisticky zpracována reprodukovatelnost měření. Vzorek s pigmentem Photopia Purpur prokázal mnohem menší rozptyl měření, tedy je stabilnější.

Hlavním cílem bylo prověřit světlostálost kolorimetrických parametrů fotochromních pigmentů. Vzorky byly zatěžovány dvěma testy. Jednalo se o expozici na přístroji UV-CON Accelerated Weathering Tester a o cyklické namáhání. Oba testy potvrdily, že se zvyšující dobou namáhání dochází k postupné degradaci pigmentu. Na přístroji UV-CON byly vzorky osvětlovány po dobu 4 – 72 hodin. Z hlediska vizuálního hodnocení dochází k vyblednutí pigmentu. Při porovnání osvětlené a neosvětlené části vzorku, která byla při expozici zakryta, je vyblednutí pigmentu zřetelné pouhým okem. Nejvýznamnější barevná změna byla u vzorku osvětleného 72 hodin.

Dalším testem bylo cyklické namáhání. Vzorky byly kontinuálně zatěžovány 104 cykly. Po těchto cyklech nedocházelo k tak výraznému vyblednutí pigmentu jako po expozici na přístroji UV-CON. Největší změnou procházel parametr L^* , tedy světlost. V případě pigmentu Photopia Blue došlo k poklesu světlosti o 4,63 %, v případě pigmentu Photopia Purpur byl pokles 1,76 %.

Z obou měření byla prokázána změna zabarvení pigmentu po zatěžování. Velikost odchýlení od původního zabarvení nezatíženého vzorku byla v obou případech větší u pigmentu Photopia Blue. Jedním z důvodů této skutečnosti mohla být menší

stabilita pigmentu. Pigment Photopia Purpur prochází menší změnou zabarvení při fotochromní reakci vzhledem k neosvícenému stavu na rozdíl od pigmentu Photopia Blue. Tento fakt, může být dalším důvodem, proč došlo k většímu odchýlení od původního zabarvení vzorku.

Oba typy pigmentů prokázaly určitou stabilitu, lze je tedy využívat jako fotochromní senzory. Další postup studie fotochromních senzorů bych zaměřila na vizuální hodnocení barevné změny a design oděvů využívajících fotochromního jevu.

9. Použitá literatura

- [1] Viková, Martina: Kolorimetrie funkčních barviv, Liberec 2009.
- [2] Viková, Martina: Textilní senzory – detekce UV záření, Liberec 2004
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Photochromism> [cit. 2009-10-2]
- [4] Viková, Martina: Přednášky z textilní fyziky
- [5] časopis SC News, ročník 2005, číslo 1. leden/ únor/ březen
- [6] Dembický, Josef: Trendy textilní chemie, Liberec 2008
- [7] <http://wapedia.mobi/cs/Fotochromismus#1>. [cit. 2009-10-5]
- [8] Park Y. H. et al., US Patent 7214145
- [9] www.posichem.com/english/produkte/farbstoffe/photochromic.pdf
[cit. 2009-10-11]
- [10] Burke M. B., US Patent 6322416
- [11] Současný stav v oboru inteligentních a interaktivních textilií, publikace v rámci práce Interreg IIIC 2002 - 2006
- [12] Militký, Jiří: Technické textilie, Liberec 2007
- [13] http://cs.wikipedia.org/wiki/Lidské_oko [cit. 2009-11-26]
- [14] Vik, Michal: Základy měření barevnosti, I. díl. 1. vydání, 1995. Technická univerzita Liberec
- [15] http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Schematic_diagram_of_the_human_eye_cs.svg
[cit. 2009-11-26]
- [16] Boguszaková, Jarmila: Zrak a vidění, časopis Světlo, ročník 2003, číslo 4, ISSN 1212-0812
- [17] Jančovič, Adam: Vnímání barev, Masarykova univerzita v Brně, 2005
- [18] Třešňák, Kamil: Barvy a barevné modely II, Printing.cz, 2/ 2001
- [19] Měření odstínu barvy, Lakovna Salum, 9/ 2006
- [20] <http://www.wikiskripta.eu/index.php/Spektrofotometrie> [cit. 2009-12-11]
- [21] Kvasnicová, V., Balínová, P.: Praktická cvičení z lékařské chemie a biochemie, Úloha B1, Univerzita Karlova v Praze, 3. lékařská fakulta, 2006
- [22] Vála, J.: Spektrofotometry, Lakovna.cz 1/2009
- [23] Baumfield, P.: Chromic phenomena, RSC Cambridge 2001
- [24] Tao, X.: Smart fibres, fabrics, and clothing, Woodhead publishing Ltd, Cambridge

[25] Víková, M.: UV sensible sensors based on textile fibres, International Lighting and Colour Conference, CapeTown, 2-5.Nov.2003

[26] http://www.vugtk.cz/slovník/4223_reprodukovatelnost-mereni [cit. 2010-2-2]